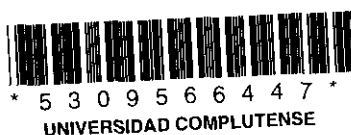


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA I

18.055



**OXIDOS MIXTOS DE Te Y Sb CON ELEMENTOS  
LANTANIDOS: SINTESIS, CARACTERIZACION  
ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES**

**MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS QUIMICAS PRESENTA**

**MARIA LUISA LOPEZ GARCIA**

**DIRECTOR: DR. D. CARLOS PICO MARIN**  
(Catedrático de Universidad)

**MADRID, 1.992**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO: QUIMICA INORGANICA I

OXIDOS MIXTOS DE Te Y Sb CON ELEMENTOS LANTANIDOS: SINTESIS,  
CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES.

MARIA LUISA LOPEZ GARCIA

MADRID, 1992.

*A Mi marido*

Esta Tesis ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica I, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, a cuyo Director, Dr D. Carlos Pico, agradezco las facilidades concedidas para la realización de este trabajo.

Por otra parte, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi Director. el Dr. D. Carlos Pico, sin cuya tenacidad y continuo seguimiento del trabajo, no hubiera sido posible la realización de la misma.

A los profesores Dres Dña. María Luisa Veiga, D. Antonio Jerez y D. Manuel Gaitán por sus constantes orientaciones, sus infinitos consejos y aportaciones.

A mis compañeros de "equipo" por paciencia y por sus muchas ayudas.

A los Dres. Gonzalez-Calbet, Saez-Puche y Agapito por sus valiosas orientaciones en algunos de los apartados de este trabajo.

Al Dr. D. Eduardo Pérez Cappe del I.M.R.E (La Habana), por su ayuda en la realización de las medidas eléctricas de la presente Memoria.

Al Centro de Microscopía Electrónica de esta Universidad, en especial a D. Juan Luis Baldonado, quién me ha ofrecido en todo momento su gran competencia técnica y profesional.

A D. Fernando Rojas como instrumentista de Magnetómetro, por su interés y constancia en la realización de las numerosas medidas.

Finalmente, quiero agradecer a todas las personas que componen el Departamento de Química Inorgánica I, la simpatía y cariño que me han demostrado durante todo el periodo de realización de esta Tesis.



## INDICE

I. - INTRODUCCION.	1
II. - METODOS EXPERIMENTALES Y MATERIALES.	22
II.1. - Difracción de rayos X	23
- Método de Rietveld.	
II.2. - Difracción de neutrones.	27
II.3. - Microscopía electrónica y difracción de electrones.	27
II.4. - Espectroscopía de absorción en el infrarrojo.	28
II.5. - Análisis térmico.	28
II.6. - Medidas magnéticas.	28
II.7. - Medidas de conductividad electrónica.	30
- <i>Van der Pauw</i>	
- <i>Efecto Seebeck</i>	
II.8. - Caracterización de los materiales de partida.	37
III. - OXIDOS MIXTOS DE Te(IV).	42
III.1. - $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .	43
III.1.1. - Síntesis	43
III.1.2. - Caracterización estructural.	44
- <i>Difracción de rayos X</i>	
- <i>Difracción de electrones</i>	
- <i>Espectroscopía de absorción en el                 infrarrojo.</i>	
III.1.3. - Estabilidad térmica.	58
III.1.4. - Propiedades magnéticas.	64
III.1.5. - $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .	73
III.2. - $\text{MTe}_2\text{O}_6$ , (M=Ce, Th).	78
III.2.1. - Síntesis	78
III.2.2. - Caracterización estructural.	78
- <i>Difracción de rayos X</i>	
- <i>Difracción de electrones y                 microscopía electrónica.</i>	
- <i>Espectroscopía de absorción en el                 infrarrojo.</i>	

IV. - OXIDOS MIXTOS DE Te(VI) CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA.	94
IV.1. - $MLnLiTeO_6$ , (M=Ca, Sr y Ba).	95
IV.1.1. - Síntesis	95
IV.1.2. - Caracterización estructural.	97
- <i>Difracción de rayos X</i>	
- <i>Difracción de electrones y microscopía electrónica.</i>	
- <i>Espectroscopía de absorción en el infrarrojo.</i>	
IV.1.3. Propiedades magnéticas.	129
IV.2. - $MLaMgTeO_6$ , (M=Na, y K).	133
IV.2.1. - Síntesis	133
IV.2.2. - Caracterización estructural.	133
- <i>Difracción de rayos X</i>	
- <i>Difracción de electrones y microscopía electrónica.</i>	
- <i>Espectroscopía de absorción en el infrarrojo.</i>	
V. - OXIDOS MIXTOS DE Sb(V) CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA.	169
V.1. - $La_2LiSbO_6$ y $La_{1.5}Nd_{0.5}LiSbO_6$ .	170
V.1.1. - Síntesis	170
V.1.2. - Caracterización estructural.	170
- <i>Difracción de rayos X</i>	
- <i>Difracción de electrones y microscopía electrónica.</i>	
- <i>Difracción de neutrones</i>	
V.1.3. - Propiedades magnéticas de $La_{1.5}Nd_{0.5}LiSbO_6$	189
V.2. - $MLnNiSbO_6$ , (M=Ca, Sr y Ba).	190
V.2.1. - Síntesis	190
V.2.2. - Caracterización estructural.	190
- <i>Difracción de rayos X.</i>	
- <i>Difracción de electrones y microscopía electrónica.</i>	
V.2.3. - Conductividad electrónica	198
V.2.4. - Medidas magnéticas	205

VI. - RESUMEN Y CONCLUSIONES.	208
VII. - BIBLIOGRAFIA.	223
VIII. - APENDICE.	230

## I. - INTRODUCCION.

La estructura tipo perovskita suele referirse a la especie  $\text{SrTiO}_3$ , la cual queda descrita a partir de las coordenadas atómicas de forma que todos los átomos se encuentra en posiciones especiales (los otros dos oxígenos se encuentra en 0, 1/2, 0 y 1/2, 0, 0).

Ti (1a)	0, 0, 0	Grupo espacial:	$Pm\bar{3}m$ (No.221)
Sr (1b)	1/2, 1/2, 1/2	Parámetro:	$a = 3.905\text{\AA}$
O (3d)	0, 0, 1/2		

En la figura I.1 se representa la proyección sobre uno de los ejes del cubo (a), una perspectiva oblicua (b) y el empaquetamiento compacto definido por átomos de oxígeno y de estroncio (c) según láminas paralelas a los planos (111). Por consiguiente los átomos de Ti y de O definen poliedros de coordinación octaédricos y los Sr se coordinan cuboctaédricamente (n.c. = 12). Cada octaedro  $\text{TiO}_6$  comparten todos sus vértices con seis unidades vecinas, de forma que la distancia Ti-O es, obviamente, la mitad del parámetro reticular ( $a/2$ ). Del mismo modo, la relación geométrica entre la distancia Sr-O y la arista de la celdilla es  $a/\sqrt{2}$ . Alternativamente, cada O se coordina con 2Ti y 4Sr, estos últimos coplanares con él. En una estructura perovskita ideal, cada oxígeno está rodeado de otros ocho átomos de oxígeno a la misma distancia que la Sr-O.

Una descripción alternativa de esta estructura proviene de tomar como referencia el tipo  $\text{ReO}_3$  (relacionada con un empaquetamiento cúbico compacto, en la que falta 1/4 de aniones en la estructura, quedando desocupada la posición central de la celdilla) en el que se incorpora un catión voluminoso en coordinación 12.

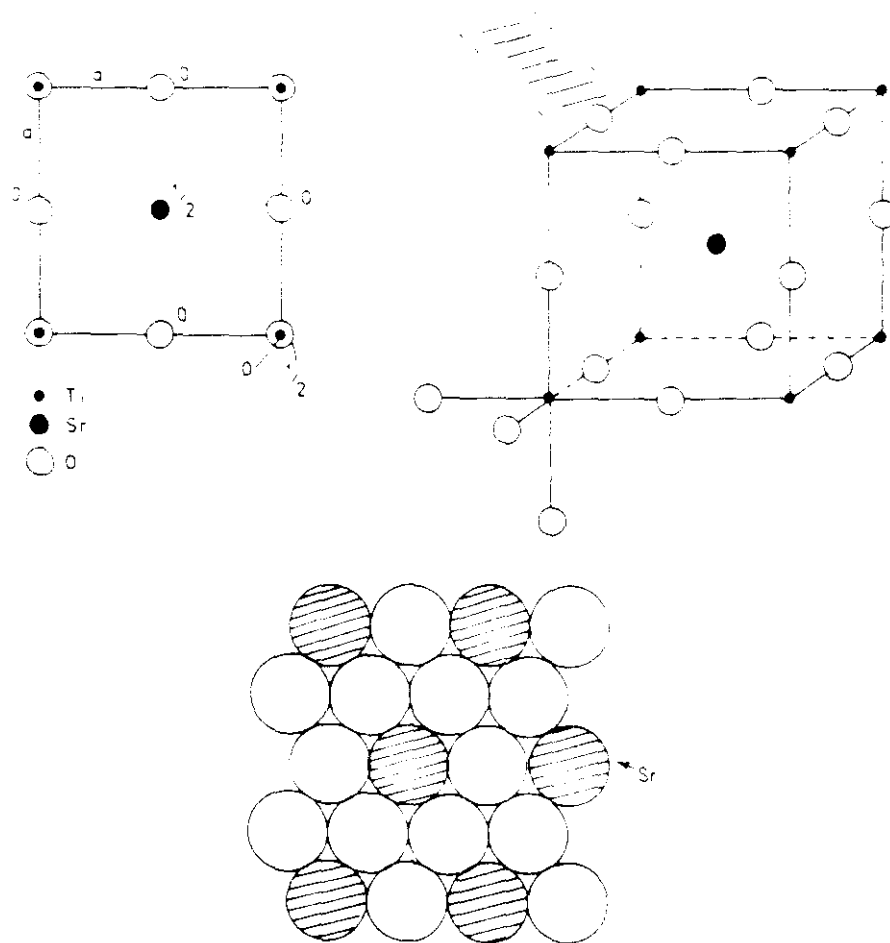


Figura I.1.- Estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$

Las anteriores consideraciones geométricas llevan a la conocida expresión que regulan la adopción de la estructura tipo perovskita para diferentes valores de los radios iónicos de los cationes A y B, en un sistema  $\text{ABO}_3$ :

$$r_A + r_o = \sqrt{2} [r_B + r_o]$$

Los datos experimentales sugieren, no obstante, un cierto margen de variación para dicha relación, que viene dado por el factor de tolerancia (Goldsmith, 1926),  $t$ , de forma que:

$$r_A + r_o = t \sqrt{2} [r_B + r_o]$$

Aceptándose los límites  $0.8 < \underline{t} < 1.0$  para el tipo perovskita, más o menos distorsionada, los titanatos de Ba, Pb, Sr o Ca responden a este tipo estructural mientras que la disminución de los radios de A (como en Cd, Mn, Co, Fe, Mg o Ni) conducen al tipo ilmenita. Una secuencia análoga se encuentra en los derivados alcalinos  $\text{MnBO}_3$  en los cuales con Na y K se adopta el tipo perovskita mientras que el de Li es efectivamente ilmenita.

La transición entre perovskita y  $\text{ReO}_3$  queda puesta de manifiesto en los bronces de wolframio desde la composición  $\text{NaWO}_3$  hasta el propio trióxido.

Cuando las posiciones B en el prototipo  $\text{ABO}_3$  están ocupadas por dos clases de cationes,  $\text{B}'$  y  $\text{B}''$ , surgen variantes estructurales relacionadas con la perovskita. Por ejemplo, duplicando la composición de la fórmula, en  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$  donde X representa los aniones del sistema, y la posición es variable (u, 0, 0, siendo  $u \sim 1/4$ ) sobre las aristas. Si los cationes  $\text{B}'$  y  $\text{B}''$  se encuentran ordenados alternativamente a lo largo de los ejes se tiene una estructura tipo criolita, aunque el mineral  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  no cristaliza en la estructura más simétrica (lo cual ocurre con el propio mineral perovskita), que asimismo se relaciona con la de  $\text{K}_3\text{PtO}_6$ .

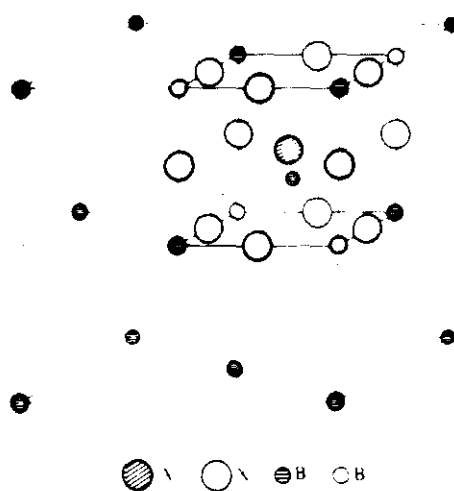


Figura I.2. - Relación entre la estructura tipo perovskita y la criolita



En la figura I.2 se observa que los átomos de A y de X definen nuevamente un empaquetamiento cúbico compacto de composición  $AX_3$ . El desdoblamiento de las posiciones B en las dos nuevas clases, B' y B'', comporta que se duplique el parámetro de la nueva celda unidad (líneas punteadas). La variante más simétrica (cúbica) de esta estructura conduce a una superestructura del tipo perovskita. No obstante, dentro del sistema cúbico el grupo espacial más simétrico,  $Fm3m$ , puede reducir su simetría en función de los valores adoptados por  $y$ , hacia clases inferiores, como  $Pa3$ , si los aniones X no se localizan sobre las aristas de la celda (es el caso de la elpasolita,  $K_2NaAlF_6$ ). Toda distorsión adicional implica menor simetría de la red, que puede llegar a describirse en diferentes grupos espaciales de los sistemas tetragonales, ortorrómbico, o monoclinico, principalmente.

Estas situaciones se dan con mucha frecuencia en óxidos mixtos. Así, para la estequiometría  $ABO_3$ , los estados de oxidación respectivos de los cationes pueden ser 1,5; 2,4; 3,3, de forma que se preserve la electroneutralidad del conjunto. También son habituales, en las otras variantes  $A_2(B'B'')O_6$ , los cationes A divalentes (alcalino-terreos, por ejemplo) junto con nuevas combinaciones de B' y B'' que aporten las cargas positivas apropiadas, como B'(III) y B''(V); igualmente, los cationes A trivalentes permiten otras combinaciones en las posiciones B tales como B'(II) y B''(IV), entre otras. Tanto la flexibilidad estructural en los que concierne a la tolerancia de los tamaños de los iones metálicos como esta amplia gama de sus estados de oxidación, hacen posible un buen número de óxidos mixtos en los que se respeta la disposición estructural perovskita, estabilizándose incluso estados de oxidación inhabituales de ciertos cationes.

Si bien en la estructura tipo perovskita la coordinación de B es invariablemente octaédrica, como resultado de su estrecha relación con el tipo  $\text{ReO}_3$ , los cambios asociados con la introducción de cationes diferentes (carga y tamaño) pueden determinar giros en la disposición relativa de tales unidades octaédricas. Dichos giros a partir de la estructura  $\text{ReO}_3$  alcanzan el límite del tipo  $\text{RhF}_3$  (empaquetamiento hexagonal, e.h.), según se representa en la figura I.3.

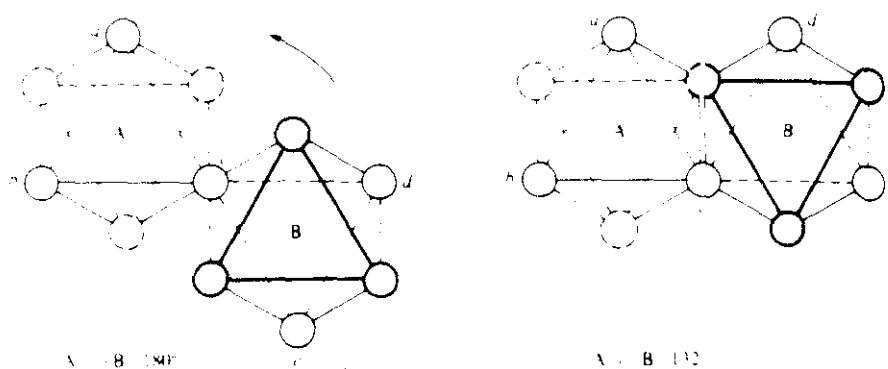


Figura I.3.- Relación entre octaedros que comparten vértice en  
(a)  $\text{ReO}_3$ ; (b)  $\text{RhF}_3$

La relación entre  $\text{ReO}_3$  (e.c.) puede visualizarse mediante este modelo, en el que dos octaedros comparten un vértice. La situación de la izquierda (fig. I.3a) indica que los aniones  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ,  $\underline{c}$ ,  $\underline{d}$  y  $\underline{e}$  son coplanares, y que el ángulo  $\underline{BcB'}$  es de  $180^\circ$ . Un giro de  $60^\circ$  en torno a  $\underline{c}$ , en sentido contrario a las agujas del reloj, determinaría que las posiciones  $\underline{f}$  y  $\underline{g}$  coincidieran en el espacio, complementariamente, que el ángulo  $\underline{BcB'}$  se reduzca hasta  $132^\circ$ . A partir de este empaquetamiento hexagonal surgen diferentes superestructuras derivadas del corindón,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que no es necesario considerar aquí.

Así nos encontramos con posibles variantes de la estructura perovskita debidas a desplazamientos de los octaedros  $\text{BO}_6$  con respecto a su orientación ideal, que se recoge en la perspectiva de la figura I.4b.

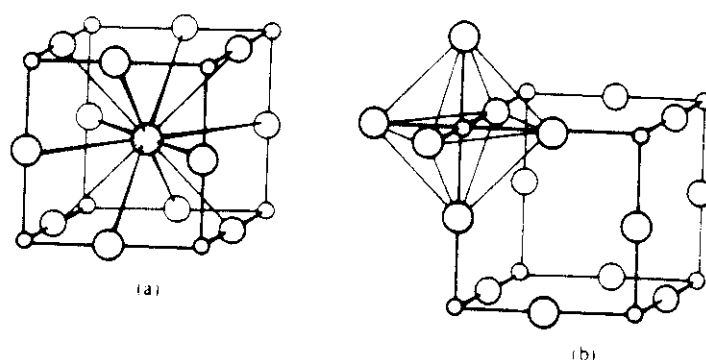


Figura I.4.- (a) Estructura perovskita de compuestos  $\text{ABO}_3$ .  
O: Circulos grandes, A: circulo sombreado, B: circulos pequeños.  
(b) Estructura cristalina de  $\text{ReO}_3$

Por otra parte, estos octaedros  $\text{BO}_6$  pueden variar su orientación con respecto a los ejes coordenados (inclinación), reduciendo la coordinación en torno al átomo central, A (dodecaédrica representada en la figura I.4a). Por ejemplo, en  $\text{GdFeO}_3$  (JCP. 1956, 24, 1236) la coordinación del Gd es solamente 8 (prisma trigonal biapicada, algo distorsionado). Alternativamente, puede mantenerse la coordinación de A (al menos en una parte de los átomos que ocupan estas posiciones) pero adoptando el entorno icosaédrico, característico del empaquetamiento hexagonal compacto.

Como se comentará más adelante, estas variantes de la estructura perovskita que lleva aparejadas disminuciones en la simetría reticular con respecto a la ideal, tienen gran interés con relación a las propiedades dieléctricas y magnéticas de estos compuestos.

En este mismo contexto de la coordinación de los cationes A merece citarse los sistemas  $\text{LnNb}_3\text{O}_9$  ( $\text{Ln} = \text{Lantánido}$ ;  $\text{M} = \text{Nb}$  y  $\text{Ta}$ ), donde hay un esqueleto tridimensional tipo  $\text{ReO}_3$  donde solo se ocupan parcialmente las posiciones de coordinación 12 (estructura perovskita deficiente). El modelo estructural de estos sistemas se esquematiza en la figura I.5.

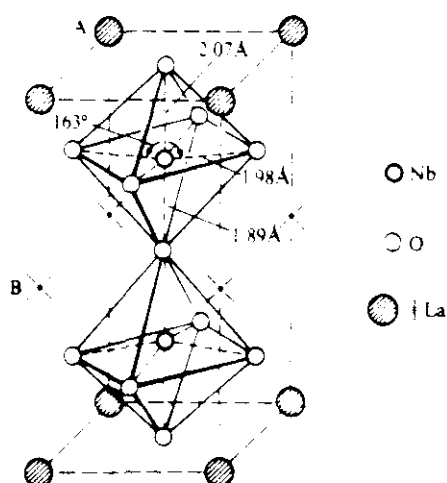


Figura I.5.- Estructura de  $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ .

Las posiciones B, señaladas con una cruz, están vacantes y los cationes A están ocupando 2/3 de las señaladas con círculos rayados.

Entre las propiedades más conocidas de los materiales con estructura perovskita se encuentra la ferroelectricidad. Los ferroeléctricos se diferencian de los dieléctricos básicamente en poseer permitividades grandes y por la permanencia de cierta polarización eléctrica después de interrumpir el voltaje aplicado. Todos se caracterizan porque una clase de cationes presentes en la estructura pueden desplazarse de su posición reticular con respecto a los aniones del entorno. Con este desplazamiento local de cargas, que se refleja cooperativamente en toda la estructura cristalina, se crean dipolos que originan las altas constantes dieléctricas de los materiales. Una condición necesaria para que se produzca la polarización espontánea es que la estructura cristalina pertenezca a un grupo espacial no centrosimétrico. En el  $\text{BaTiO}_3$  los titanios se desplazan del orden de  $0.1 \text{ \AA}$  respecto al centro del octaedro y en la dirección de uno de los oxígenos apicales. La extensión de este fenómeno al conjunto de todos los octaedros  $\text{TiO}_6$  conduce a un alineamiento paralelo de los dipolos, según la dirección del campo eléctrico exterior, resultando la polarización neta del sólido. La saturación de la polarización se alcanza cuando se completa el alineamiento de todos los dipolos locales. Dado que el movimiento térmico puede perturbar el orden requerido por este fenómeno, por encima de  $120^\circ \text{ C}$  ( $T_c$ , temperatura de Curie ferroeléctrica) el material  $\text{BaTiO}_3$  se transforma en paraeléctrico (es decir, no ferroeléctrico). Dicha transición a  $T_c$  constituye un ejemplo de transición de fase de orden-desorden.

Entre los centenares de materiales ferroeléctricos conocidos abundan los que poseen estructura perovskita monoclinica y, por lo general, los cationes octaédricos adoptan una coordinación distorsionada (p.ej. Ti, Nb, Ta). Por otra parte, se favorece este efecto de deformación octaédrica cuando los cationes A son voluminosos (alcalino-terreos pesados) o poseen entornos de

coordinación intrínsecamente irregulares por efecto del "par inerte" ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , etc.). A este respecto, se considerarán en este trabajo como potenciales ferroeléctricos los derivados con los iones lantánidos en las posiciones A de la perovskita puesto que es bien conocida su flexibilidad para adaptarse a entornos de elevada coordinación y de baja simetría.

En este contexto, otro tipo de polarización espontánea se da en los materiales antiferroeléctricos de forma que los dipolos individuales adyacentes se orientan antiparalelamente; como resultado, la polarización neta es nula. Son ejemplos de este comportamiento  $\text{PbZrO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$ ; el zirconato de plomo también presenta transición de fase ferroeléctrica. Finalmente, se presenta el fenómeno de ferrieléctricidad (como en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , cuya estructura puede describirse como parejas de celdillas tipo perovskita que intercalan láminas  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ), caracterizado por presentar polarización antiferroeléctrica en ciertas direcciones. Por ejemplo, la polarización neta en la dirección  $x$  puede ser cero (antiferroeléctrica) mientras que en la dirección  $z$  podría tener lugar una polarización espontánea.

Las modalidades de polarización comentadas se esquematizan en la figura I.6.

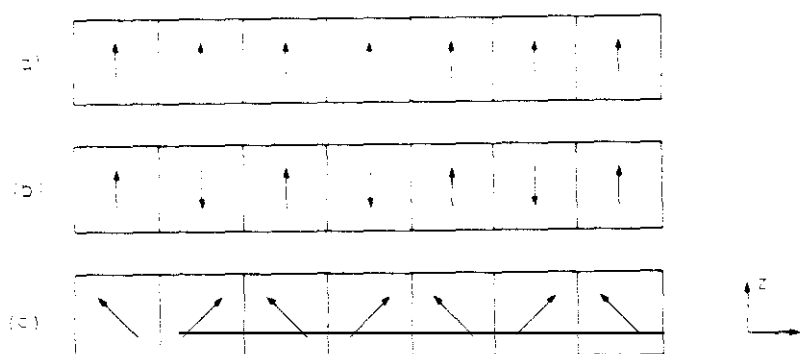


Figura I.6. - Orientación de los dipolos en (a) un ferroeléctrico (b) un antiferroeléctrico y (c) un ferrieléctrico.

Los cristales piroeléctricos están estrechamente vinculados con los anteriores tanto desde un punto de vista estructural, por cuanto deben ser no centrosimétricos, como dieléctrico, al exhibir una polarización espontánea neta. Por otra parte, la aplicación de tensión mecánica sobre una estructura puede conducir a la creación de cargas eléctricas en caras cristalinas opuestas, para lo que se necesita el mismo requisito de ausencia de centro de inversión en la estructura. Entre los materiales piezoeléctricos se encuentra el titanato-zirconato de plomo, PZT, que es en realidad una disolución sólida de ambos óxidos mixtos de plomo; la composición óptima en cuanto a la respuesta piezoeléctrica se alcanza en torno al 50% en moles.

Los aspectos comunes reseñados, que conciernen en buena medida a los compuestos con estructura perovskita, pueden resumirse del siguiente modo. Las propiedades eléctricas de los materiales dieléctricos están determinadas por el campo eléctrico exterior aplicado. Los piezoeléctricos -subclase de dieléctricos- acumulan carga eléctrica por efecto de una tensión mecánica aplicada en direcciones determinadas (inversamente, éstos son capaces de sufrir tensiones mecánicas por la acción de un campo eléctrico). Una subclase de piezoeléctricos es la de los piroeléctricos. Algunos piroeléctricos son también ferroeléctricos, ya que la polarización espontánea puede invertirse por la influencia de un campo eléctrico externo; por consiguiente, todo material ferroeléctrico ha de ser piro- y piezoeléctrico (aunque la recíproca no tiene por qué ser cierta: no necesariamente un piezoeléctrico será piroeléctrico).

Con respecto a las propiedades magnéticas de las perovskitas,  $ABO_3$ , varios titanatos de Fe(III), Mn(III) y Mn(IV) presentan ferromagnetismo, así como numerosas disoluciones sólidas de cationes paramagnéticos que adoptan esta estructura. Entre éstas, son frecuentes las que introducen cationes lantánidos en las posiciones A, las más adecuadas por el relativamente alto

valor de los radios iónicos de los lantánidos. Teniendo en cuenta que es elevado el número de parámetros que afectan a las propiedades magnéticas cooperativas (ferro- y antiferromagnetismo), es preciso un cuidadoso control de composición y procedimiento de producción de los materiales; lo cual conduce a una "ingeniería cristalina" para obtener productos con propiedades específicas.

Uno de los aspectos estructurales que suelen aparecer asociados con la presencia de elementos lantánidos es la desviación sistemática con respecto a altas simetrías cristalinas. Ello comporta diferencias importantes en propiedades en relación con sistemas que contienen cationes también voluminosos, como es el caso de las perovskitas. Ya se han comentado materiales como  $\text{BaTiO}_3$  que experimentan transiciones entre modificaciones cristalinas de simetría ligeramente distinta, algunas de las cuales poseen altas constantes dieléctricas. Sin embargo, este fenómeno no se ha detectado en las perovskitas  $\text{LnMO}_3$  ( $\text{Ln} =$  lantánido), donde los cationes  $\text{Ln}^{3+}$  ocupan la posición más o menos equivalente al entorno cuboctaédrico ideal de la perovskita. La adopción de entornos más irregulares en los cationes lantánidos (coordinación menor de 12) repercute necesariamente en la menor simetría del sistema  $\text{LnMO}_3$ , que generalmente no es cúbica.

El lantano y los catorce elementos que le siguen en la Tabla periódica que agrupamos con la denominación genérica de lantánidos y simbolizamos como Ln) poseen en común el estado de oxidación +3, junto con algún otro en casos particulares, y en este estado trivalente todos ellos tienen vacíos los orbitales 5d y 6s; su diferencia radica en la ocupación de orbitales 4f. Como principal consecuencia para nuestro estudio posterior, está la disminución progresiva de los radios iónicos,  $r(\text{Ln}^{3+})$ , según se avanza en la serie. Por ejemplo, la distancia  $\text{Ln} - \text{O}$  (en



coordinación seis) decrece desde el La (2.44 Å) hasta el Lu (2.33 Å). Este hecho explica que ciertas parejas de elementos de transición (Zr - Hf, Nb - Ta, etc.) tengan radios iónicos prácticamente análogos, a pesar del gran aumento de número atómico al pasar de la segunda a la tercera serie (Wells, 1984), lo cual también se traduce en su comportamiento químico semejante.

Los tres tipos clásicos de estructuras que presentan los óxidos de los lantánidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  son: tipo A, donde los cationes están heptacoordinados; tipo B de más baja simetría; tipo C, donde el número de coordinación es seis. Los primeros miembros de la serie lantánida adoptan de preferencia el tipo A y, a partir del Nd, los tipos B y/o C; por otra parte, es frecuente el polimorfismo en éstos, de forma que las fases de alta presión se correspondan con mayor coordinación (secuencia  $C \rightarrow B \rightarrow A$ , al aumentar la presión).

En la figura I.7 se representa la estructura tipo A- $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , donde puede describirse la coordinación del catión como octaédrica con un oxígeno adicional sobre uno de los ejes ternarios. La estructura tipo B- $\text{Ln}_2\text{O}_3$  es bastante compleja y en ella coexisten cationes hexacoordinados (octaédricamente) y otros heptacoordinados (prisma trigonal apicado). La estructura tipo C- $\text{Ln}_2\text{O}_3$  que, se presenta en la figura I.8 se relaciona con la fluorita suprimiendo en ésta un cuarto de los aniones; resultan dos tipos de coordinación para los cationes, ambos hexacoordinados: un cuarto de ellos han perdido dos oxígenos de una diagonal principal (del cubo en la fluorita) y los restantes los han perdido en una diagonal de la cara. (Con respecto a los primeros, son claras sus analogías en cuanto a la coordinación local con los cationes octaédricos en la estructura pirocloro, por ejemplo el titanio en  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ).

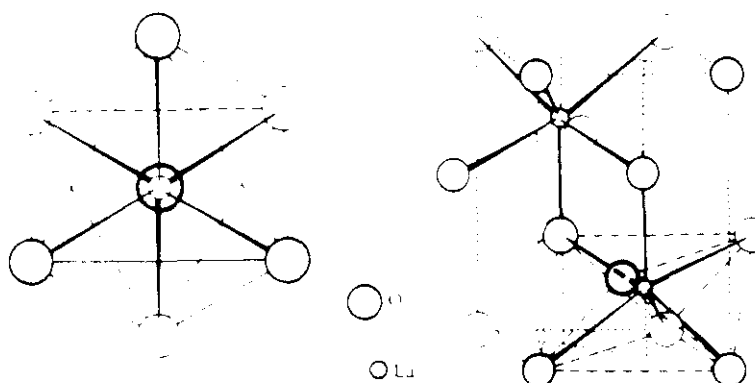


Figura I.7.- Estructura  $A-M_2O_3$  de  $La_2O_3$  y sesquióxidos de tierras raras

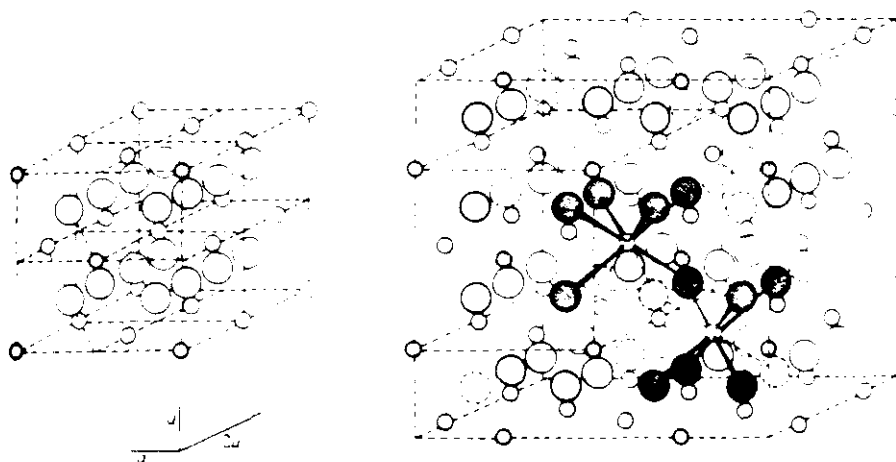


Figura I.8.- Estructura  $C-M_2O_3$  de  $\alpha-Mn_2O_3$  y otros sesquióxidos y su relación con la fluorita.

A diferencia de la sensibilidad que muestran los iones de transición con respecto a la configuración electrónica  $d$  e, incluso, al periodo en que se encuentra el elemento ( $3d$ ,  $4d$  ó  $5d$ ), para adoptar poliedros de coordinación diferentes, en los lantánidos no parece existir influencia alguna en este aspecto de la configuración particular  $4f$ . Parecen ser los factores de tamaño iónico los que determinan diferencias estructurales y la configuración electrónica afectaría a algunas propiedades (magnéticas, por ejemplo). En particular, las propiedades magnéticas tienen una importancia muy especial en los compuestos de los lantánidos, tanto por su amplia variación y regularidad como por su interés en el análisis teórico del magnetismo y aplicaciones derivadas (luminiscencia, efecto laser, etc.).

En los óxidos mixtos pseudo-binarios de los lantánidos (disoluciones sólidas de óxidos binarios) con igual tipo de óxidos precursores, se conserva la misma estructura común en un amplio intervalo de composición y es aplicable la ley de Végard (variación lineal de los parámetros reticulares con la relación molar de componentes). Sin embargo, estas disoluciones sólidas se forman únicamente cuando los tamaños de los iones implicados son próximos (La - Nd, Er - Tb, etc.). Diferencias mayores de radios implican la adopción de tipos estructurales diferentes a las precursoras y, en especial, suelen aparecer estructuras tipo perovskita, más o menos distorsionadas, en los sistemas  $LnLn'O_3$ . De aquí puede inducirse cierta tendencia a la formación de perovskitas con elementos lantánidos, tanto en coordinación seis como las de alta coordinación, 8 - 12, para estos iones. En cuanto a la ocupación de las posiciones octaédricas puede surgir competitividad entre los iones  $Ln^{3+}$  y los otros cationes presentes, en perovskitas  $LnMO_3$ ; sobre todo, será determinante la mayor o menor tendencia de los cationes B a ocupar las posiciones de alta coordinación. Como resultado, en la inmensa mayoría de las perovskitas de  $LnMO_3$  los iones  $Ln^{3+}$  se sitúan en las posiciones A y los  $M^{3+}$  en las B de la estructura (un ejemplo de esta

disposición lo proporciona el  $\text{EuTiO}_3$ , de grupo espacial  $Pm3m$ ); solamente otros cationes muy voluminosos, como  $\text{Ba}^{2+}$ , pueden dar lugar a compuestos de este tipo estructural en los que la distribución sea la inversa (Ln en las posiciones B y Ba en las A).

La presencia de distintos cationes B ( $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ) introduce variaciones, tanto en la distribución de cationes como en la simetría reticular, siendo probable la secuencia de planos B y B' que se alternan en la dirección  $[111]$ , sobre todo si hay grandes diferencias en sus cargas o radios, según se indica en la figura I.9. En tales situaciones, la estructura definida por B y B' es cúbica centrada en las caras y el nuevo grupo espacial es  $Fm3m$  ( $Z = 4$ ). Por otra parte, las estructuras de óxidos mixtos de tierras raras en general suelen ser ortorrómbicas o trigonales, sobre todo las primeras, que se adscriben al tipo  $\text{GdFeO}_3$ . En esta clase de perovskitas se cumple la relación de parámetros ortorrómbicos con respecto al parámetro cúbico  $a_0$ :

$$a_{\text{ortor}} \cong b_{\text{ortor}} \cong \sqrt{2} a_0, c_{\text{ortor}} \cong 2a_0$$

La estructura de este tipo  $\text{GdFeO}_3$  se representa en la figura I.10

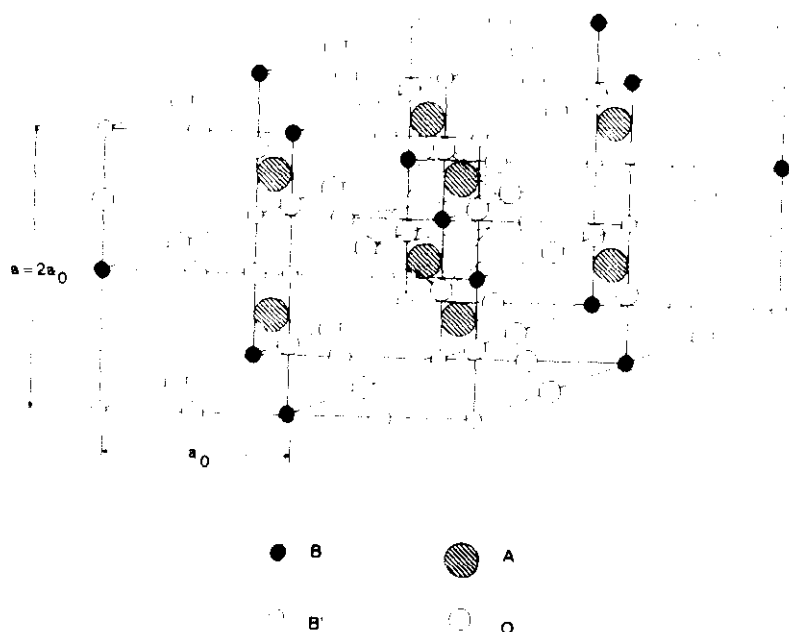


Figura I.9. - Estructura perovskita ordenada  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ .

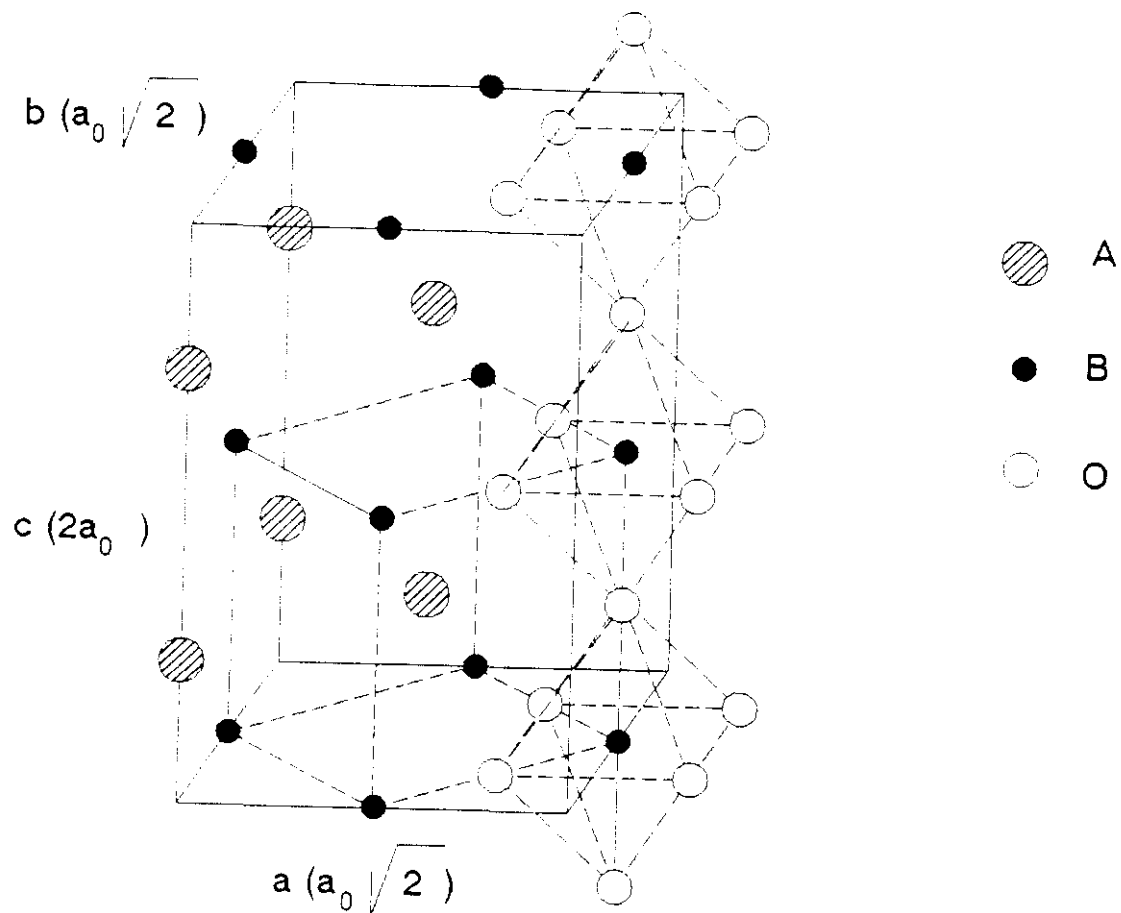


Figura I.10.- Distorsión ortorrómbica de la estructura perovskita.

En relación con las propiedades magnéticas de los óxidos mixtos de lantánidos, en la estructura tipo perovskita ideal se presenta una situación particularmente interesante ya que cada oxígeno está compartido por dos cationes B, con un ángulo B-O-B de  $180^\circ$ ; esta disposición es favorable para interacción de superintercambio entre cationes B paramagnéticos. Por lo general, resultan acoplamientos antiparalelos entre láminas de cationes, paralelas a (111), que pueden representarse como:  $B(\uparrow)B(\downarrow)B(\uparrow)B(\downarrow)\dots$  para una estructura antiferromagnética.

Por lo que respecta a nuestro estudio, si los cationes B son diamagnéticos -como Te(VI), Sb(V), Li(I), Mg(II)- dichos fenómenos no se presentan; en cambio, la presencia de Ni(II) en estas posiciones podría dar lugar a fenómenos magnéticos cooperativos en función de su ordenamiento en la estructura, como se discutirá más adelante.

En todo caso, será necesario considerar el efecto de la presencia de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ , muchos de ellos paramagnéticos, y sus posibles interacciones mutuas. Por tanto, consideraremos las dos posibilidades que se nos ofrecen: (a) iones magnéticos en las posiciones A, ocupadas por  $\text{Ln}^{3+}$ , que será el caso más general; (b) iones magnéticos en A ( $\text{Ln}^{3+}$ ) y en B ( $\text{Ni}^{2+}$ ). En la figura I.11 se representan las posiciones ideales de los cationes en una estructura ortorrómbica. Por lo general, los posibles acoplamientos magnéticos en la posibilidad (a) -solo se manifiestan cuando ello ocurre- a muy bajas temperaturas, mientras que en (b) tales acoplamientos son posibles en amplios intervalos de temperatura, en función de las características de los iones A y B, así como del orden estructural.

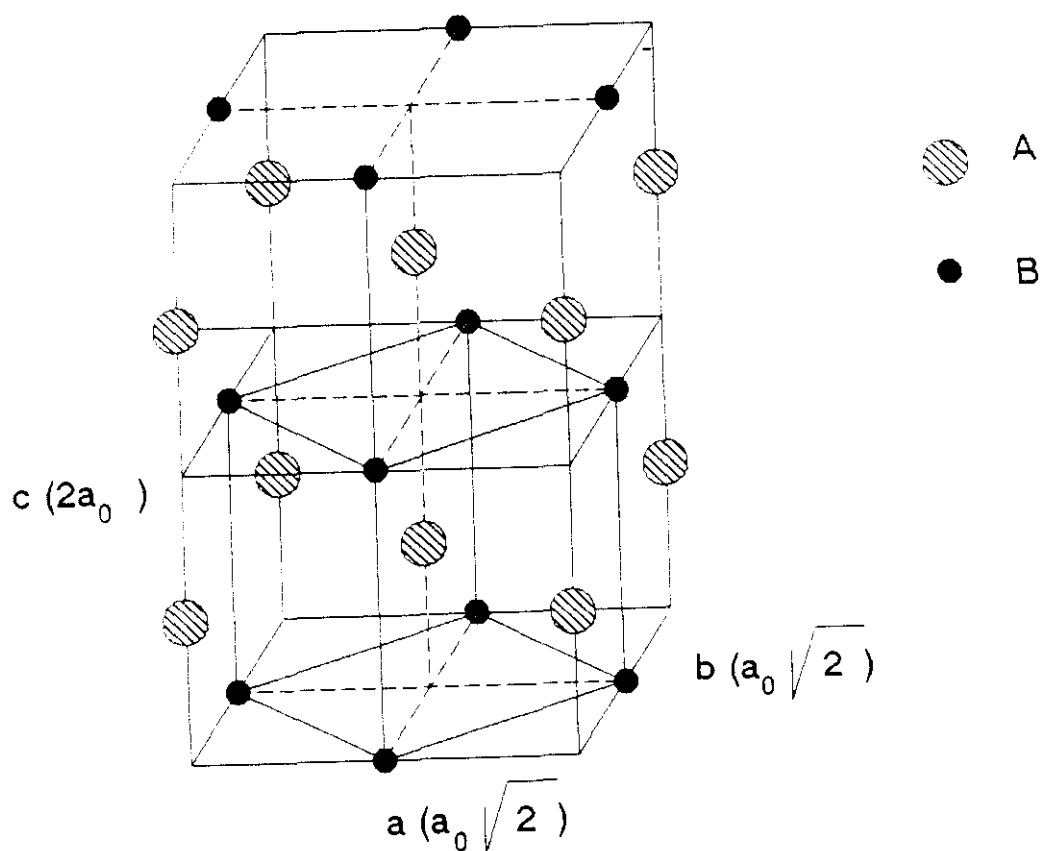


Figura I.11. -Estructuras magnéticas en estructuras perovskitas ortorrómbicas

Igualmente, las propiedades eléctricas de los óxidos mixtos que contienen lantánidos varían entre límites muy amplios, desde dieléctricos hasta comportamiento tipo metálico, que también se hacen patentes en las perovskitas, aunque predomina el carácter semiconductor. Como cabe esperar, las propiedades eléctricas están claramente relacionadas por las características magnéticas y estructurales del sistema. El comportamiento eléctrico de un material depende de los electrones externos, los cuales o bien se localizan en posiciones atómicas específicas o bien actúan colectivamente; de igual modo ocurre en las propiedades magnéticas.

Los elementos semimetálicos antimonio y telurio han sido objeto de estudio en este Departamento en los últimos años (Castro, 1983; Alonso, 1984; García-Martín, 1991) en relación con procesos de síntesis, caracterización y diversas propiedades fisico-químicas de óxidos mixtos y oxocompuestos. En este sentido, se han establecido relaciones estructurales con otros elementos metálicos de transición y los efectos estereoquímicos de la presencia del par electrónico no compartido en sus bajos estados de oxidación. Por consiguiente, no parece necesario aquí insistir sobre estas cuestiones, ya bien establecidas, y nos limitaremos a destacar que ambos elementos presentan características apropiadas para formar parte de óxidos mixtos, particularmente en sus máximos estados de oxidación, Sb(V) y Te(VI). Ambos estados de oxidación son isoelectrónicos -como también ocurre con el elemento vecino, I(VII)- y de este hecho se interpreta su analogía estereoquímica. Particularmente, la tendencia a adoptar entornos de alta coordinación y alta simetría, con frecuencia octaédricos, en óxidos y haluros.

La naturaleza semimetálica de dichos elementos introduce una alta participación covalente en el enlace con los elementos más electronegativos vecinos y, por consiguiente, manifiestan una gradación paulatina entre las clásicas oxosales -con entidades

aniónicas diferenciadas en la estructura -y los óxidos mixtos- donde se distribuyen éstos y otros cationes metálicos en la red aniónica, más o menos compacta, en función de su carga y tamaño.

En los altos estados de oxidación respectivos, ambos elementos definen poliedros ( $\text{SbO}_6$ ) y ( $\text{TeO}_6$ ) que, en el caso de las perovskitas o de estructuras relacionadas, conducen a su localización en las posiciones B invariablemente.

El comportamiento del Te(IV) es notablemente diferente en varios aspectos. Disminuyen tanto la coordinación como la simetría y aumenta el grado de covalencia de los enlaces Te-O. La presencia del "par no compartido", con fuerte efecto direccional, explica las dos primeras características, ya que su volumen en el espacio (que inhabilita la colocación en esa dirección de posibles ligandos) equivale aproximadamente al de un anión; por ello, las estructuras son más abiertas, menos densas y, en general, de baja simetría. El aumento del carácter covalente del enlace al reducir el telurio su estado de oxidación de (VI) a (IV) no se traduce necesariamente en una disminución de las distancias de enlace sino de forma más directa, en el notable descenso en la coordinación. Los poliedros son muy irregulares y los oxígenos asociados a ellos se comparten con teluros adyacentes, definiendo entramados o pseudoaniones cargados negativamente. Los restantes cationes metálicos neutralizan la carga de aquéllos en poliedros de coordinación más regulares.

Son generales las coordinaciones tres y cuatro, o ambas simultáneamente, en los oxocompuestos de Te(IV), aunque no siempre es posible delimitar el número de aniones del entorno dado que las distancias Te-O abarcan límites muy amplios en estos sistemas. Con frecuencia, se recurre a criterios empíricos (fuerza electrostática de enlace, relacionada con las distancias geométricas) para establecer criterios comparativos. Aunque en el fondo, sigue subsistiendo cierto convencionalismo en la interpretación de estos resultados.



En la presente memoria se abordan diversos óxidos de telurio y antimonio con elementos lantánidos, entre los que se incluye al propio lantano, con objeto de ampliar y sistematizar el conocimiento básico de las peculiaridades estructurales del Te(IV) y de Te(VI) y Sb(V) en estructuras tipo perovskita. La ausencia de antecedentes sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de muchos de ellos, han sugerido estudiar también estos aspectos por su posible interés aplicado.

Las técnicas instrumentales utilizadas han permitido caracterizar adecuadamente los materiales obtenidos, tanto desde un punto de vista estructural como en sus propiedades más representativas.

## II. -METODOS EXPERIMENTALES Y MATERIALES.

## II.1.-Difracción de rayos X.

Los diagramas de difracción de rayos X (método de polvo) se han obtenido en un aparato SIEMENS modelo KRISTALLOFEX, provisto de un goniómetro D-500 equipado con un ánodo de cobre, utilizando un filtro de níquel y un monocromador de grafito y la tensión y corriente del filamento generador han sido de 40 kV y 25 mA, respectivamente.

Para minimizar los efectos de orientación preferenciales, las muestras se prepararon siguiendo la técnica descrita por McMurdie (1986).

La corrección de los espaciados reticulares se ha llevado a cabo utilizando W (Merck) como patrón interno. La determinación de las constantes cristalográficas se realizó mediante los programas de cálculo TREOR-4 (Werner, 1984), DICVOL (Louer, 1972-1982) y AFFMA (Rodríguez-Carvajal, 1990), a partir de diagramas registrados a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ grado.min}^{-1}$ .

La recogida de datos relativos a las intensidades de los máximos de difracción se llevó a cabo mediante un barrido lento por pasos, siendo el tamaño del paso de  $0.04^\circ$  ( $2\theta$ ) y el tiempo de conteo de 15 s, estando el goniómetro controlado por un computador DACO-HPV 2, el cual lleva a cabo la integración de los máximos de difracción y la corrección del fondo, y una impresora-terminal DIGITAL LETTERWRITER 100. Conectado al computador hay un ordenador personal INVES PC XT-30 que recoge y graba los datos mediante el programa DADA2 (Vila, 1986).

-Método de Rietveld.

Mediante el método analítico de Rietveld, la técnica de difracción de rayos X en polvo ya no se restringe solamente a identificar fases cristalinas o a refinar parámetros de celda, sino que es posible el refinamiento de la estructura a partir del perfil completo del diagrama de difracción. El método se basa en observaciones directas: el perfil completo del diagrama de difracción obtenido como conjunto de "número de cuentas",  $Y_{i,Obs}$ , para cada posición angular  $2\theta_i$  ( $i=1, \dots, N$ ).

El método para calcular el número de cuentas en la posición  $i$  depende de un conjunto de parámetros que pueden agruparse en :

-Parámetros puramente estructurales: posiciones atómicas, factores de ocupación y factores de temperatura.

-Parámetros de perfil, instrumentales o dependientes de la muestra particular utilizada: error de cero del difractómetro, parámetros de forma del perfil, parámetros que definen la anchura a media altura, parámetros de celda, factor de escala, parámetros que describen el fondo, etc.

El método de Rietveld utilizado para el refinamiento de los perfiles de difracción, se aplicó mediante el programa DW 3.2S, adaptado a PC compatibles por Rodríguez-Carvajal (1985), adoptando como factores de acuerdo entre el modelo estructural propuesto y la estructura real los siguientes [1-4]:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i (Y_i(o) - Y_i(c))}{\sum_i (Y_i(o))} \quad [1]$$

$Y_i(o)$  = número de cuentas observadas en cada punto del barrido  $2\theta_i$ .

$Y_i(c)$  = número de cuentas calculadas en cada punto del barrido  $2\theta_i$ .

El valor de la ordenada del perfil de difracción, para cada punto  $2\theta_i$ , se calcula mediante la suma de las contribuciones de las  $k$  reflexiones de Bragg y el fondo correspondiente.

$$Y_i(c) = c \sum_k (I_k \Omega_{i,k} + B_i(c))$$

$c$  = factor de escala (constante durante la experiencia).

$I_k$  = Intensidad integrada.

$\Omega_{i,k}$  = función que describe el perfil de la línea.

$B_i$  = término relativo al fondo.

$$R_{wp} = 100 \times \frac{\sum_i (W_i (Y_i(o) - Y_i(c))^2)^{1/2}}{\sum_i (W_i Y_i^2(o))^{1/2}} \quad [2]$$

$W_i$  = inversa de la variación asociada a la observación  $i$ .

$$R_B = 100 \times \frac{\sum_k (I_k(o) - I_k(c))}{\sum_k (I_k(o))} \quad [3]$$

El orden de magnitud de los diferentes índices de acuerdo entre el modelo estructural propuesto y los datos experimentales, para las funciones de perfil que dan mejor resultado es el siguiente:

$$12 \leq R_p \leq 20 ; 13 \leq R_{wp} \leq 25 ; 3 \leq R_B \leq 12$$

Young (1982) propone adoptar como criterio para decidir la bondad de un modelo dado, el valor de los índices de acuerdo  $R_B$  y  $R_{wp}$  ; Rodríguez-Carvajal (1984) adopta el mismo criterio. Por tanto, de acuerdo con ellos consideramos que un modelo es correcto cuando los órdenes de magnitud de estos índices sean los indicados más arriba.

No obstante, el índice de bondad del ajuste que debe ser próximo a la unidad, está sujeto a otros condicionantes, tales como los errores sistemáticos y -entre estos- fundamentalmente la representación deficiente de la función de perfil.

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right) \quad [4]$$

Para describir la dependencia angular de la anchura de los picos a media altura (  $2w$  ) suele emplearse la expresión de Cagliotti (1988):

$$2w = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

en donde U, V y W son parámetros de las aperturas de los colimadores utilizados y de la distribución mosaico del monocromador. Estos parámetros se refinan en el proceso de cálculo.

Los valores de la intensidad del fondo del diagrama, representado por un polinomio de grado cinco, se restan en las regiones en donde no existen líneas de difracción. En la forma de dar los resultados globales del ajuste por el método de RIETVELD, se refiere a la presentación de un dibujo completo del perfil del difractograma observado, del calculado, de la diferencia  $Y_1(o) - Y_1(c)$ , en cada punto del difractograma y la señalización de las posiciones de las reflexiones de BRAGG. Este dibujo, añade la información que no está contenida en los valores de los índices de acuerdo definidos anteriormente.

## II.2.- Difracción de neutrones.

Las experiencias de difracción de neutrones se realizaron en el difractómetro D2B del instituto Laue-Langevin en Grenoble (Francia).

El difractómetro D2B, situado dentro de la cámara del reactor, es una versión de muy alta resolución del D1A. Utiliza como monocromador un cristal de germanio (reflexión 335,  $\lambda = 1.55$  Å). Estas dos características hacen que se pueda trabajar con un alto flujo neutrónico y a la vez con alta resolución ( $\Delta/d \leq 5 \cdot 10^{-4}$ ). Para recoger el difractograma utiliza un banco de 64 detectores, espaciados cada  $2.5^\circ$  que cubre un rango angular de  $160^\circ$  al moverse el multidetector tan solo  $2.5^\circ$ .

Fue especialmente diseñado para refinar los diagramas de polvo de estructuras complicadas (monoclínicas con volúmenes de celda entre 250 y 2000 Å<sup>3</sup>).

## II.3.-Microscopía electrónica y difracción de electrones.

Para el estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica, los materiales policristalinos se molieron en un mortero de ágata y posteriormente se dispersaron en acetona. Una gota de dicha suspensión se depositó en una película de polivinil-formal, sobre una rejilla con una capa muy fina de carbono como soporte.

Para este estudio se han utilizado los siguientes microscopios del Centro de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid:

- MICROSCOPIO ELECTRONICO JEOL 2000 FX, con una tensión de aceleración máxima de 200 kV, equipado con un portamuestras goniométrico de doble inclinación, hasta un máximo de  $\pm 45^\circ$  y un desplazamiento vertical de 0.5 mm, con una resolución punto a punto de 3.1 Å.

- MICROSCOPIO ELECTRONICO JEOL 4000FX, con una tensión de aceleración máxima de 400 kV, equipado con un portamuestras goniométrico de doble inclinación, hasta un máximo de  $\pm 25^\circ$  y un desplazamiento vertical de 1.5mm, con una resolución punto a punto de 1.8 Å.

#### II.4.-Espectroscopia de absorción en el infrarrojo.

Los espectros de absorción en el infrarrojo se han obtenido con un espectrofotómetro PERKIN ELMER modelo 1300, registrándose el espectro entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Las muestras se dispersaron en bromuro potásico al 1% preparándose pastillas con presión de 6000  $\text{kgcm}^{-2}$  bajo vacío.

#### II.5.- Análisis térmico.

Las experiencias de análisis térmico se han realizado en un equipo METTLER TA3000, con una termobalanza TG50, operando en atmósfera estática y en régimen de progresión lineal de temperatura a velocidades de calentamiento comprendidas entre 2 y 10 K/min.

#### II.6.-Medidas magnéticas.

Las medidas de las susceptibilidades magnéticas se han realizado por el método Faraday en un rango de temperaturas comprendido entre 4.2 y 300 K en un susceptómetro DSM - 5. El sistema permite la realización de medidas de un modo totalmente automático y el equipo utilizado permite detectar cambios en la susceptibilidad de tan sólo  $2 \cdot 10^{-10}$  emu/g. En relación al momento magnético, la sensibilidad resulta ser de  $10^{-6}$  emu para un campo aplicado de 1.5 T.



Con objeto de conocer el valor de  $H.VH$  en la zona útil, situada entre las piezas polares del electroimán, que es en donde se realiza la medida de la susceptibilidad magnética, se hizo un calibrado del susceptómetro a partir de productos en los que la variación de la imantación y la susceptibilidad magnética con la temperatura es perfectamente conocida y presenta valores reproducibles (Figgis, 1965).

$-Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$  cuya susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie (Woltjer, 1923).

$$\chi_m^{-1} = \frac{T}{15.86}$$

$-NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  que presenta una variación de la susceptibilidad magnética del tipo Curie-Weiss (Henry, 1952).

$$\chi_m^{-1} = \frac{T + 0.36}{1.873}$$

$-Mn_2P_2O_7$  cuya susceptibilidad magnética responde a una ley de Curie-Weiss (Lallemand, 1935).

$$\chi_m^{-1} = \frac{T + 5}{8.70}$$

Las dos primeras sustancias patrón tienen un rango de validez entre 4.2 K y 300 K y la tercera sustancia referida tiene validez en el rango 4.2 K y 900 K.

El portamuestras utilizado tiene forma cilíndrica y posee una altura total de 12 mm, de los cuales 4 mm corresponden al espacio interior en donde se coloca la muestra; los diámetros externo e interno son 4 y 3 mm, respectivamente. Para el diseño de este portamuestras se ha tenido en cuenta el tamaño de la zona en que  $H.VH$  es constante.

Previamente a la realización de las medidas de susceptibilidad magnética es necesario conocer el comportamiento del portamuestras dentro del campo magnético de trabajo y en el rango de temperaturas en el que posteriormente se va a operar para tener en cuenta su contribución en las medidas a realizar.

El material empleado para la fabricación del portamuestras es el denominado Kel-F . Su comportamiento es el característico de un material diamagnético y además apenas varía con la temperatura en el rango 300 K a 15 K. A temperaturas inferiores se observa un ligero aumento de la señal, pero muy inferior al que se produce en otros materiales. La evolución de dicha señal en función de la temperatura se ajusta a una curva del tipo :

$$S = [(\alpha + \beta) / T].H^2$$

Los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  que mejor se ajustan a los datos del portamuestras son:

$$S = [(1547 + 1161.3) / T].H^2$$

## II.7.-Medidas de conductividad electrónica.

### - Técnica de Van der Pauw.

Las medidas de conductividad eléctrica se realizan en corriente continua utilizando el método de las cuatro puntas (Pauw, 1958).

La medida de la conductividad de un material depende de la intensidad de corriente que atraviesa la muestra y de la diferencia de potencial entre dos puntos de la misma; si  $d$  es el espesor de la muestra, la conductividad viene dada por la expresión:  $\sigma = 1/\rho$  , siendo

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$$

Siendo  $R_{AB,CD} = I_{AB}/V_{CD}$

$R_{BC,DA} = I_{BC}/V_{DA}$

$f$  es sólo la función de la relación  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$  y satisface:

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \arccos \left( \frac{\exp(\ln 2/f)}{2} \right)$$

El montaje de la técnica empleada -diseñado y puesto a punto en nuestros laboratorios- para las determinaciones de la conductividad en estos materiales (Figura II.7.1), nos ha permitido eliminar las resistencias de contacto que pueden ser del mismo orden de magnitud que las de la muestra. Los electrodos utilizados son hilos de platino y el contacto con la muestra se hace con pintura de plata.

Por otra parte, el multímetro, Keithley, 195A, debe tener una impedancia muy alta y las puntas del potencial deben estar lo más alejadas posible de los contactos de intensidad. Al utilizar corriente continua es aconsejable cambiar el sentido de la misma para evitar en lo posible errores debidos a efectos termoeléctricos y a inhomogeneidades en la muestra.

La fuente de alimentación utilizada, Keithley 224, nos permite hacer pasar por la muestra intensidades de corriente comprendidas entre  $1 \cdot 10^{-5}$  mA y 100 mA. Por otra parte, se ha instalado un controlador de temperatura Euroterm, que garantiza una zona de temperatura constante ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ), conectado a un termopar de Pt / Pt-Rh (10%), que está colocado directamente sobre la muestra (figura II.7.1). Los márgenes de temperatura elegidos han sido 298 K - 1273 K. La corriente que atraviesa la muestra se detecta simultáneamente con la tensión aplicada y los datos obtenidos se registran como intensidad frente a voltaje.

Las medidas de conductividad electrónica se ha realiza sobre los materiales policristalinos una vez sintetizados, en forma de pastillas. la obtención de éstas se lleva a cabo utilizando una disolución saturada de alcohol polivinílico como aglutinante, una vez que el material está bien seco, se empastilla sometiendo a una presión de 5 ton. Para eliminar la materia orgánica sin que la pastilla se resquebraje, está se somete a un tratamiento térmico inicial de 408 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de 5 K/min; y posteriormente, con objeto de asegurar el buen contacto entre granos, aumentamos la temperatura hasta 1473 K durante 3 días. Las pastillas tienen un diámetro de 13 mm y un espesor comprendido entre 1 a 2 mm.

- *Efecto Seebeck.*

La medida de la concentración de portadores y su variación con la temperatura es importante para poder establecer la energía asociada con la generación de portadores libres. Uno de los métodos más usados es el efecto Seebeck o termopotencia. Este es el efecto que se usa en los termopares, y se basa en la medida de la diferencia de potencial generada a través de una muestr en respuesta a un gradiente de temperatura ( $\alpha = \Delta E / \Delta T$ ). Generalmente, el valor del coeficiente Seebeck de semiconductores es mucho mayor que el de los metales y frecuentemente de más fácil interpretación (Cox, 1992).

En semiconductores el coeficiente Seebeck viene dado por la expresión:

$$\alpha = (k/e) [(E_c - E_f)/kT + A] \quad [1]$$

en el caso de conducción tipo *n*

$$\alpha = (k/e) [(E_f - E_v)/kT + A] \quad [2]$$

en el caso de conducción tipo *p*.

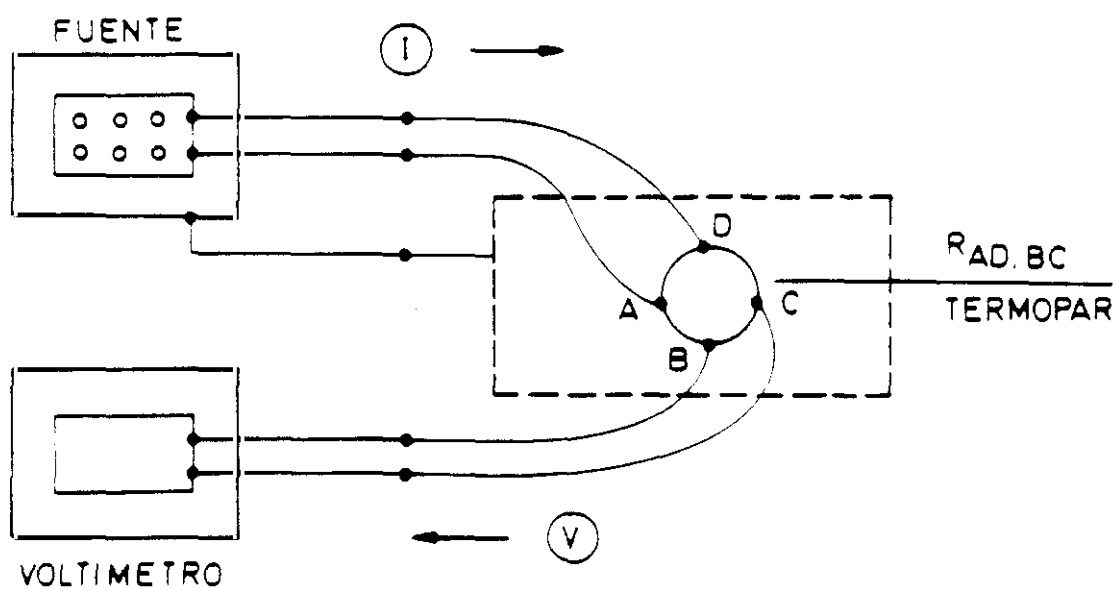


Figura II.7.1.- Esquema del sistema utilizado para medir conductividad eléctrica.

Donde  $E_F$  es la energía del nivel de Fermi,  $E_c$  es la energía de la banda de conducción y  $E_v$  la energía de la banda de valencia.

El término A depende de como varía la movilidad de los portadores con la energía de las bandas, y no es fácil de estimar. Afortunadamente, su valor es pequeño (del orden de la unidad) y frecuentemente puede ser despreciable en comparación con el otro término.

Una consecuencia simple de las ecuaciones [1] y [2] es que el signo del coeficiente Seebeck nos indicará el tipo de portadores dominantes. Si este signo es positivo, consideramos los huecos como portadores. Por el contrario, si es negativo, los electrones son los responsables de la conducción.

El equipo consta de tres elementos de calefacción (figura II.7.2): El primer horno (horno externo) es capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1373 K y su resistencia es de aproximadamente 50  $\Omega$ ; los dos hornos interiores tienen una resistencia de aproximadamente 11  $\Omega$  y su función es la de garantizar gradientes de temperaturas pequeños (5-40 K), una vez establecida una temperatura constante, mediante el horno exterior.

La muestra se encuentra en el centro del horno, sujeta entre dos electrodos de platino sobre cada uno de los cuales se sueldan los termopares de Pt-Pt/Rh 10% de forma tal que la medida de la temperatura se realiza en ambas caras de la muestra. Así mismo, se puede calcular la diferencia de potencial generada como consecuencia del incremento de temperatura.

La cara de la muestra que está a mayor temperatura se encuentra conectada al polo positivo del voltímetro, mientras que la cara que se encuentra a menor temperatura lo está al negativo. De esta manera, midiendo la diferencia de potencial generada y el incremento de temperatura, podemos calcular el signo y el valor del coeficiente Seebeck ya que:

$$\alpha = \pm \Delta E / \Delta T$$

La instalación y puesta a punto de esta técnica, realizada en el curso de la presente investigación, constituye una importante aportación técnica para el desarrollo de futuras investigaciones en este tipo de materiales.

a preparación de las pastillas para la medida del efecto Seebeck se realiza de la misma manera que en la descrita anteriormente, sin embargo, en este caso, para asegurar buenos gradientes térmicos necesitamos pastillas más gruesas entre 2-5mm. El contacto con ambas caras de la pastilla se realiza con pintura de platino, con lo cual, una vez pintadas se somete a un tratamiento térmico de 1073 K durante 2 h para secarlas.

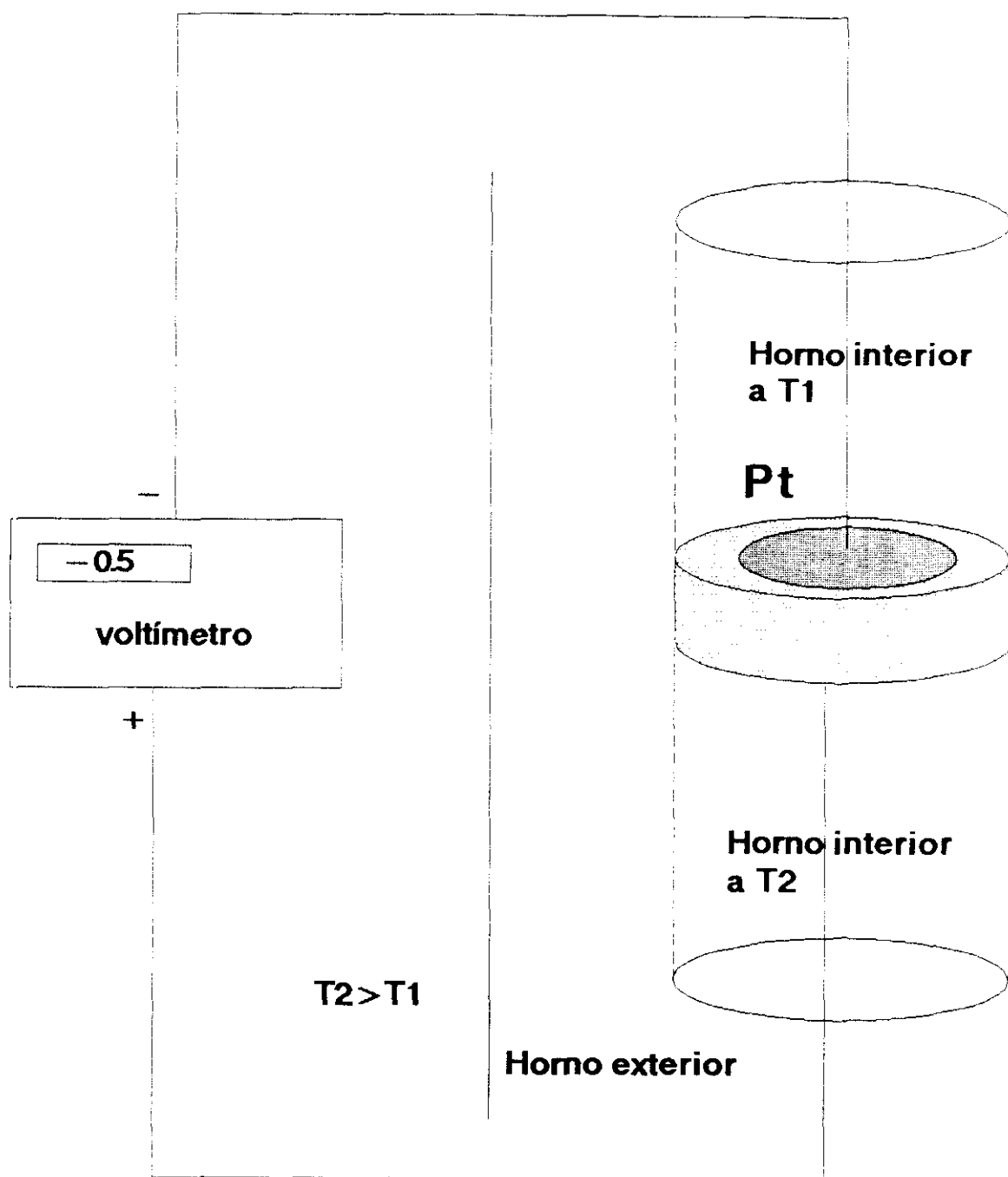


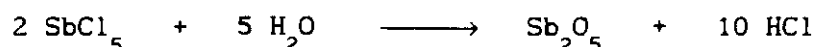
Figura II.7.2.- Dispositivo experimental utilizado en la medida del coeficiente Seebeck



## II.8.- Caracterización de los materiales de partida.

Los reactivos comerciales utilizados, caracterizados por difracción de rayos X y análisis térmico , se indican en la tabla II.8.1.

El  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , polvo de color amarillo claro, se ha obtenido en nuestro laboratorio a partir de  $\text{SbCl}_5$  mediante la siguiente reacción (Ramos, 1991):



Se vierten 100 ml de  $\text{SbCl}_5$ , lentamente y con agitación, sobre un matraz que contiene 2.5 l de agua fría. Se mantiene la disolución en agitación constante durante 24 h. Pasado este tiempo se filtra (placa porosa del número 4) y se lava sucesivamente el precipitado, con agua fría, hasta que el líquido de lavado no presente reacción de cloruros.

El precipitado blanco, así obtenido, se introduce en una estufa a 548 K durante 12 h. Pasado este tiempo, se muele el sólido en un mortero de ágata y se introduce nuevamente en la estufa durante otras 12 h.

Transcurrido este tiempo se forma un sólido amarillo pálido que se identifica, mediante difracción de rayos X como  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , de simetría cúbica y parámetro  $a = 10.306 \text{ \AA}$  (ASTM, Ficha N° 33-111).

TABLA II.8.1.- Especificaciones de los materiales de partida

<u>FORMULA</u>	<u>C.COMERCIAL</u>	<u>PESO FORMULA</u>	<u>PUREZA(%)</u>
$\text{TeO}_2$	Merck	159.60	99.99
$\text{La}_2\text{O}_3$	Merck	325.81	99.99
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	BDH	1021.4	99.9
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Merck	336.48	99.99
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	Aldrich	348.70	99.9
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Aldrich	351.92	99.9
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	Merck	362.50	99.99
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	Aldrich	373.00	99.9
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	Merck	377.88	99.99
$\text{Er}_2\text{O}_3$	Aldrich	382.52	99.9
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	Aldrich	397.94	99.9
$\text{H}_6\text{TeO}_6$	Merck	229.64	99
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	433.02	99
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	438.35	99.9
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	434.23	98.5
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck	570.13	99
$\text{LiNO}_3$	Merck	68.95	99.9
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	236.15	99.5
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Merck	211.62	99
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Merck	261.35	99
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	Merck	291.5	100
$\text{SbCl}_5$	Merck	299.02	99.9
$\text{NaNO}_3$	Merck	84.99	99.5
$\text{KNO}_3$	Merck	101.11	99
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Probus	58.34	99.9
$\text{NiCO}_3$	Merck	118.72	99.9

Los sesquióxidos de tierras raras tienen un apreciable caracter básico (Rosynek, 1977) y su almacenamiento y manipulación al aire producen en ellos notables modificaciones químicas y estructurales.

Teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos, hemos realizado el análisis termogravimétrico, así como los espectros de absorción en el infrarrojo, antes y después de los tratamientos térmicos con objeto de establecer su composición, ya que ésta va a afectar a las proporciones que empleamos en la síntesis.

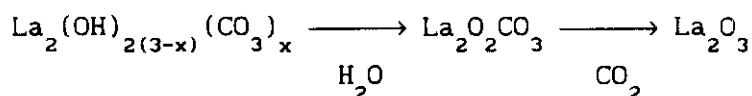
Se ha realizado el análisis termogravimétrico de todos los sesquióxidos utilizados en la preparación de los diferentes materiales en el rango de temperatura entre 300 - 973 K. En la tabla II.8.2 se indican las pérdidas de peso calculadas.

Tabla II.8.2. - Pérdidas de peso calculadas para  $\text{Ln}_2\text{O}_3$

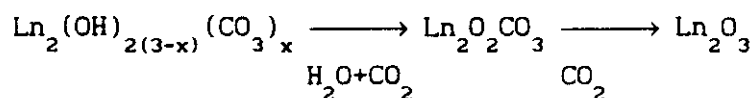
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	C.Comercial	$\Delta p/p$ (%)
$\text{La}_2\text{O}_3$	Merck	2.56
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Merck	4.22
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	Aldrich	6.95
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Aldrich	3.07
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	Aldrich	1.63
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	Aldrich	0.70
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	Merck	1.19
$\text{Er}_2\text{O}_3$	Aldrich	0.61

En el espectro de absorción en el infrarrojo aparece una fuerte y aguda absorción centrada a  $3620\text{ cm}^{-1}$  y una más ancha y menos intensa centrada a  $3460\text{ cm}^{-1}$ ; estas bandas se puede asignar a fases hidroxilo, y al modo de vibración del agua, respectivamente. La banda que aparece a baja frecuencia,  $650\text{ cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones Ln-O-H. Y las bandas que aparecen en el rango de  $1300 - 1600\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la presencia de carbonatos. Por lo tanto, cuando estos óxidos se exponen al aire se transforman en fases hidroxocarbonatos,  $\text{La}_2(\text{OH})_{2(3-x)}(\text{CO}_3)_x$ . Cuando estos óxidos se calientan a  $973\text{ K}$ , en el espectro de absorción en el infrarrojo no aparecen las bandas comentadas.

El termograma correspondiente a  $\text{La}_2\text{O}_3$  se presenta en la figura II.8.1. Las dos primeras etapas que aparecen,  $300-773\text{ K}$ , se atribuyen a la pérdida de agua, y la última etapa corresponde a la descomposición del carbonato (Bernal, 1987). La descomposición se produce de acuerdo con el siguiente esquema reaccional:



Los sesquióxidos,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  presentan termogramas similares al comentado. Sin embargo, los restantes sesquióxidos, desde Eu a Er, presentan diagramas en los que se aprecia una primera etapa hasta temperaturas de  $473\text{ K}$ , y luego un cambio de pendiente, figura II.8.2. Por lo que la reacción de descomposición sería la siguiente:



El espectro de absorción en el IR de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  antes y después del tratamiento térmico nos ha permitido confirmar la desaparición de las bandas que hemos asignado a la presencia de carbonatos y grupos OH, después del calentamiento a  $973\text{ K}$ .

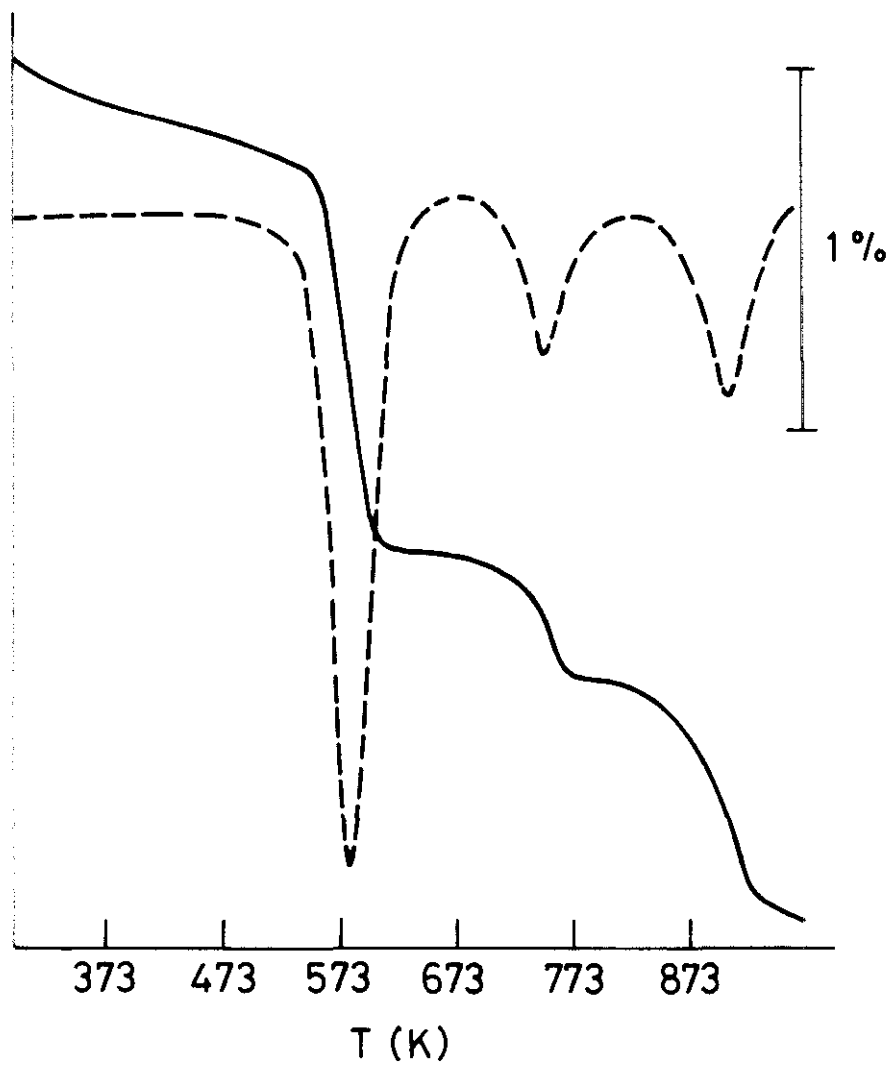


Figura II.8.1.- Termograma correspondiente a  $\text{La}_2\text{O}_3$

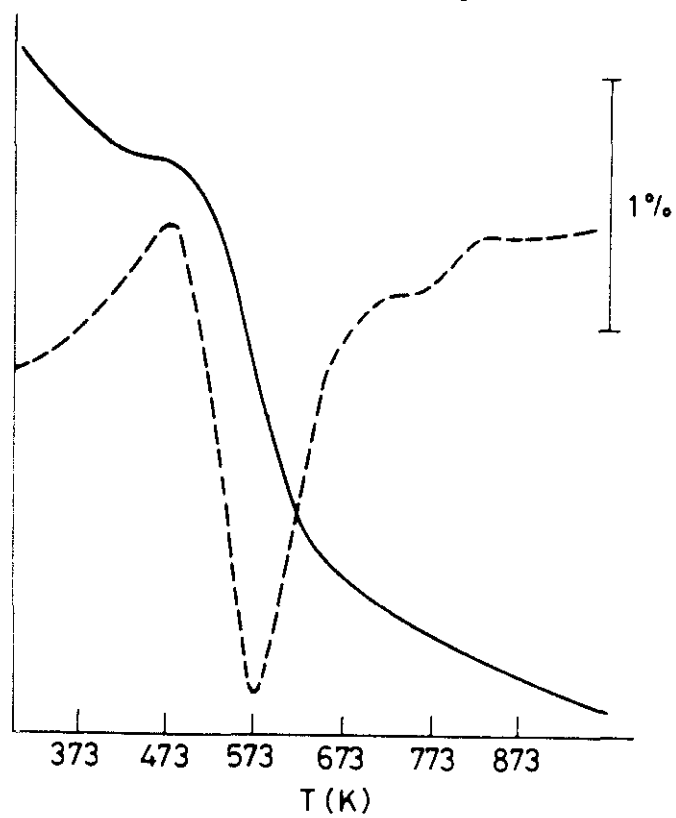


Figura II.8.2.- Termograma correspondiente a  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

### III. - OXIDOS MIXTOS DE Te(IV).

### III.1. - $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

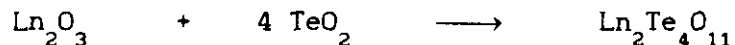
#### III.1.1. - Síntesis.

Los reactivos comerciales utilizados, caracterizados por difracción de rayos X, se indican en la tabla II.8.1.

La obtención de  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  se ha llevado a cabo por reacción en estado sólido a partir de las cantidades estequiométricas de dióxido de telurio y el sesquióxido del lantánido correspondiente. En el caso del derivado de praseodimio se utiliza  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

Los productos de partida, finamente molturados en un mortero de ágata, se introducen en un crisol de porcelana y se tratan al aire a 973K durante 24 horas.

La reacción puede formularse:



$\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er y Lu.}$

Estos materiales se han obtenido bien cristalizados, en forma policristalina, de color blanco con excepción de  $\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (verde),  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (malva) y  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (rosa).

### III.1.2.- Caracterización Estructural

#### - Difracción de Rayos X.

Se han obtenido los diagramas de difracción de rayos X de los materiales preparados. En la tabla III.1.1 se recogen los resultados correspondientes al  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , como ejemplo de todos los miembros de la serie.

Del análisis de los resultados de difracción de rayos X se pueden deducir los parámetros y simetría de la celda (Tabla III.1.2). Todos los miembros de la serie parecen ser isoestructurales y poseer simetría monoclinica, grupo espacial  $C2/c$  (No. 15), excepto  $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  que tiene la misma simetría y grupo espacial  $P2_1/c$ .

Tabla III.1.1.- Datos de difracción de rayos X para  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

$h\ k\ l$	$d_c^\# (\text{\AA})$	$d_o (\text{\AA})$	$I/I_o$
0 0 2	7.664	7.673	4
1 1 3	3.274	3.280	100
3 1 $\bar{1}$	3.198	3.201	3
1 1 $\bar{4}$	3.136	3.139	2
3 1 $\bar{3}$	2.968	2.971	75
4 0 0	2.965		
2 0 4	2.876	2.877	3
4 1 $\bar{1}$	2.631	2.632	24
2 0 $\bar{6}$	2.626		
0 2 0	2.542	2.545	15
4 0 2	2.539		
1 1 5	2.444	2.437	2
3 1 3	2.437		
2 2 1	2.273	2.273	2
4 0 $\bar{6}$	2.272		
3 1 $\bar{6}$	2.231	2.232	2



Tabla III.1.1.- (Continuación). Difracción de rayos X para  
 $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

h k l	$d_c^\# (\text{\AA})$	$d_o (\text{\AA})$	$I/I_o$
5 1 $\bar{2}$	2.221]	2.221	5
2 2 $\bar{3}$	2.218]		
2 0 6	2.140	2.142	16
2 2 $\bar{4}$	2.099	2.101	1
5 1 1	2.059]	2.058	2
6 0 $\bar{2}$	2.057]		
4 2 0	1.930	1.931	18
2 2 $\bar{6}$	1.826]	1.825	31
5 1 3	1.824]		
6 0 2	1.797]	1.796	2
4 2 2	1.796]		
4 0 6	1.717	1.716	2
1 1 8	1.708]	1.709	2
4 2 3	1.706]		
4 2 $\bar{6}$	1.694	1.695	2
1 3 0	1.677	1.679	2
7 1 $\bar{3}$	1.664]	1.664	19
7 1 $\bar{2}$	1.664]		
2 2 6	1.637	1.639	11
4 2 $\bar{7}$	1.508]	1.595	2
2 0 $\bar{10}$	1.595]		
6 2 $\bar{3}$	1.593]		
1 3 3	1.576	1.578	8
8 0 $\bar{2}$	1.537]	1.539	15
3 3 $\bar{3}$	1.537]		
5 1 $\bar{9}$	1.536]		
2 2 7	1.517]	1.516	2
1 3 4	1.515]		
6 2 $\bar{6}$	1.484	1.484	8
3 3 3	1.446	1.446	1

Tabla III.1.1.- (Continuación). Difracción de rayos X para  
 $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

h k l	$d_c^{\#}(\text{\AA})$	$d_o(\text{\AA})$	$I/I_o$
7 1 $\bar{8}$	1.431]	1.431	2
7 1 3	1.429]		
4 2 6	1.422	1.423	2
1 1 10	1.411	1.411	2
5 3 $\bar{3}$	1.389]	1.389	4
6 0 6	1.388]		
8 0 2	1.386]	1.386	3
8 1 1	1.381]		
1 3 6	1.377]	1.376	6
1 1 $\bar{11}$	1.377]		
7 1 $\bar{9}$	1.361	1.361	1
2 2 $\bar{10}$	1.351	1.351	1
4 2 7	1.334	1.335	1
2 0 $\bar{12}$	1.327	1.327	2
9 1 $\bar{2}$	1.317]	1.317	3
8 2 $\bar{2}$	1.316]		
6 2 5	1.282]	1.282	8
8 2 0	1.281]		
5 1 8	1.279]	1.279	6
3 3 $\bar{8}$	1.279]		
8 2 $\bar{6}$	1.274	1.273	2
2 4 $\bar{3}$	1.224]	1.223	5
7 1 6	1.223]		
2 2 10	1.222]		
1 3 $\bar{9}$	1.219	1.219	6

# Espaciados reticulares calculados a partir de los parámetros.

Tabla III.1.2.- Parámetros reticulares de los óxidos mixtos  
 $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

Ln	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )
La	12.811(3)	5.277(7)	16.428(7)	106.0(1)	1067.7
Pr	12.685(6)	5.230(9)	16.303(8)	106.0(3)	1039.9
Nd	12.628(4)	5.222(1)	16.298(4)	106.1(7)	1032.3
Sm	12.580(6)	5.165(6)	16.176(2)	106.1(5)	1010.0
Eu	12.518(9)	5.161(5)	16.157(6)	106.0(5)	1003.5
Gd	12.460(7)	5.141(2)	16.115(5)	106.1(2)	991.5
Dy	12.412(5)	5.107(2)	16.025(5)	106.0(5)	976.3
Ho	12.380(2)	5.100(8)	16.024(8)	106.03(1)	972.6
Er	12.352(2)	5.091(5)	15.992(8)	106.1(7)	965.9

En la figura III.1.1, se representa la variación del volumen de celdilla frente al radio iónico del elemento lantánido. Como era de prever, se observa una disminución lineal del volumen debido a la contracción lantánida.

Los materiales preparados por nosotros, ya habían sido previamente descritas (Redman, 1968). Nuestros resultados sobre parámetros y simetría son concordantes con los descritos por estos autores, salvo en lo que se refiere al derivado de lutecio.

A partir de estos antecedentes, nuestro trabajo se orientó hacia la resolución de la estructura cristalina por el método de polvo de todos los miembros de la serie y el estudio de sus propiedades magnéticas. En el transcurso de dicho trabajo, Castro (1990) publicó la estructura cristalina, por monocristal, del compuesto  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

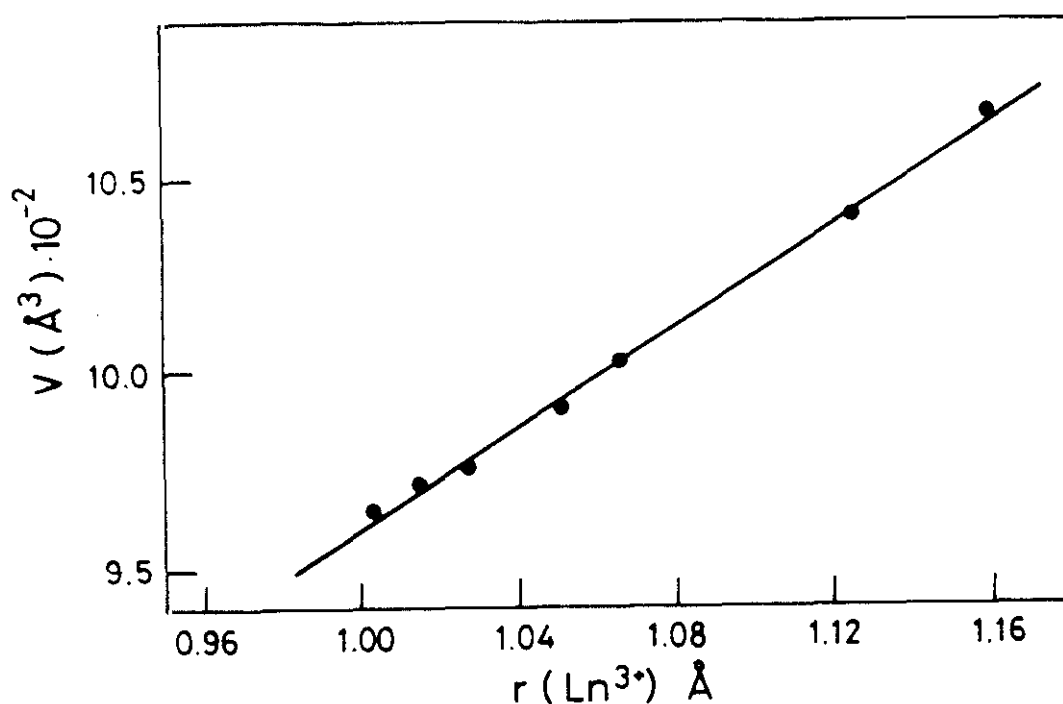


Figura III.1.1 Variación del volumen de celdilla frente al radio del ión lantánido.

Mediante la aplicación del método de Rietveld a los datos de difracción de rayos X, se realizó la caracterización estructural de todos los miembros de la serie, excepto  $\text{Lu}_2\text{TeO}_{11}$  en cual se describe en el apartado III.1.3 de la presente Memoria. A modo de ejemplo se indican los resultados de  $\text{Er}_2\text{TeO}_{11}$ .

En la figura III.1.2 se presentan los perfiles de difracción de  $\text{Er}_2\text{TeO}_{11}$ . En el apéndice, tabla VIII.1, de la presente Memoria se recoge el listado de los índices de Miller, ángulos e intensidades observadas y calculadas del refinamiento.

En la tabla III.1.3 se indican los parámetros de celdilla, grupo espacial y los factores de acuerdo. Como puede observarse, hay una buena concordancia con el modelo estructural propuesto.

En la tabla III.1.4 se recogen las posiciones atómicas y el valor de las correspondientes coordenadas fraccionarias.

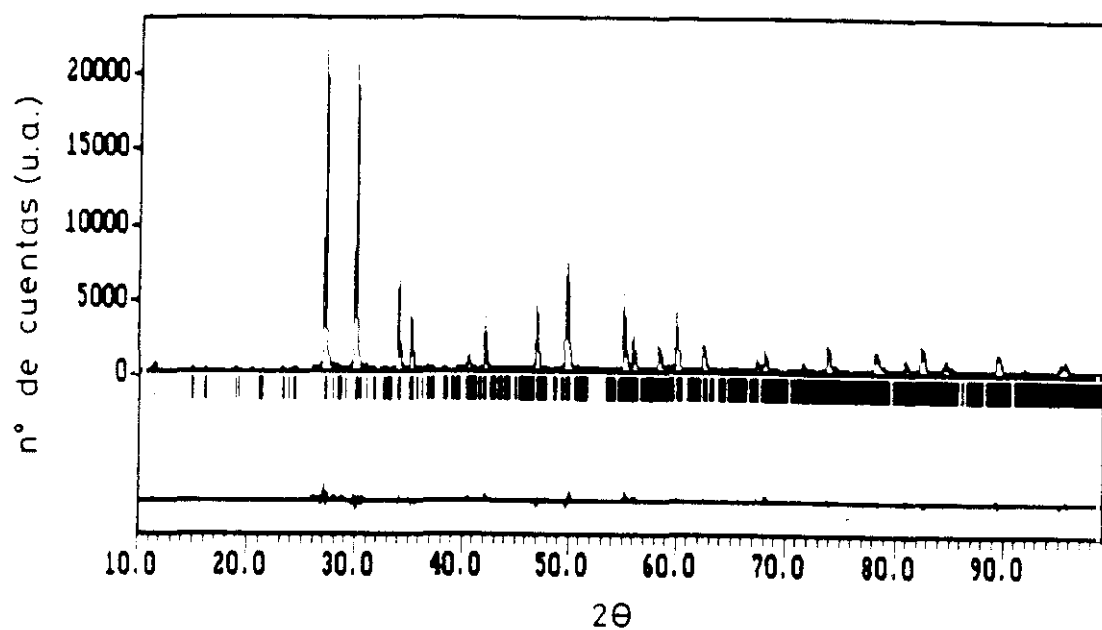


Figura III.1.2.- Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

Tabla III.1.3.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

a(Å)	12.3510(3)	$R_p$	12.8
b(Å)	5.0910(1)	$R_{wp}$	13.3
c(Å)	15.9907(5)	$R_B$	6.73
$\beta(^{\circ})$	106.15(1)	$R_E$	6.09
$V(\text{Å}^3)$	965.8	$\chi^2$	4.75
G.E.	$C 2/c$	Límites de	
Z	4	ángulos ( $2\theta$ ):	10-90 $^{\circ}$

Tabla III.1.4.- Coordenadas atómicas de  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

Atomo	Posición	x	y	z
Er	8f	0.1189(2)	0.2491(3)	0.03730(2)
Te1	8f	0.1321(3)	0.2812(4)	0.3728(1)
Te2	8f	0.1204(3)	0.2812(1)	0.3728(2)
O1	8f	0.2526(2)	0.0768(2)	0.3737(1)
O2	8f	0.1975(4)	0.5397(2)	0.4442(1)
O3	8f	0.0363(2)	0.0967(1)	0.4370(4)
O4	8f	0.4860(2)	0.0870(4)	0.4159(3)
O5	8f	0.3642(1)	0.5446(3)	0.3235(2)
O6	4e	0.0000	0.8667(1)	0.2500

A partir de las coordenadas atómicas así determinadas se han calculado las distancias y los ángulos de enlace que se recogen en la tabla III.1.5. Como puede observarse, las distancias M-O son coherentes con las calculadas a partir de la suma de radios iónicos (Shannon, 1976).

Los datos anteriores permiten establecer la coordinación ocho para los iones  $\text{Er}^{3+}$ , que se puede describir como un antiprisma cuadrado distorsionado (figura III.1.3a) en la que las distancias Er-O están dentro de los límites admitidos, 2.21-2.46 Å, (Laureiro, 1990; Isasi, 1989). Cada poliedro  $\text{ErO}_8$  comparte un par de oxígenos con cada uno de otros tres poliedros similares, por tanto tres aristas en total. Las distancias medias Er-Er están comprendidas en el rango de 3.8-3.9 Å.

Tabla III.1.5.- Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace  
de  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

Er-O <sup>I</sup> (1)	2.463(8)	Te1-O(1)	1.812(8)	Te2-O <sup>I</sup> (1)	2.330(3)
Er-O <sup>I</sup> (2)	2.448(1)	Te1-O(2)	1.781(8)	Te2-O <sup>I</sup> (4)	2.073(5)
Er-O <sup>III</sup> (2)	2.448(1)	Te1-O(3)	2.003(1)	Te2-O <sup>I</sup> (5)	1.746(4)
Er-O <sup>IV</sup> (3)	2.209(9)	Te1-O <sup>VII</sup> (4)	2.609(2)	Te2-O(6)	2.017(1)
Er-O <sup>V</sup> (3)	2.408(7)	Media:	2.051	Media:	2.041
Er-O <sup>I</sup> (4)	2.401(5)	Shannon:	1.92	Shannon:	1.92
Er-O <sup>VI</sup> (4)	2.316(1)				
Er-O <sup>III</sup> (5)	2.413(1)				
Media:	2.365				
Shannon:	2.40				
O <sup>I</sup> (1)-Er-O <sup>III</sup> (2)	78.4(1)	O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>I</sup> (4)	147.1(2)		
O <sup>I</sup> (1)-Er-O <sup>III</sup> (2)	74.5(1)	O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>VI</sup> (4)	132.1(4)		
O <sup>I</sup> (1)-Er-O <sup>IV</sup> (3)	125.6(5)	O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>III</sup> (5)	82.0(2)		
O <sup>I</sup> (1)-Er-O <sup>V</sup> (3)	164.7(7)	O <sup>IV</sup> (3)-Er-O <sup>V</sup> (3)	68.8(1)		
O <sup>I</sup> (1)-Er-O <sup>I</sup> (4)	69.7(3)	O <sup>IV</sup> (3)-Er-O <sup>I</sup> (4)	67.5(8)		
O <sup>I</sup> (1)-Er-O <sup>VI</sup> (4)	115.5(1)	O <sup>IV</sup> (3)-Er-O <sup>VI</sup> (4)	80.6(2)		
O <sup>I</sup> (1)-Er-O <sup>III</sup> (5)	83.2(3)	O <sup>IV</sup> (3)-Er-O <sup>III</sup> (5)	62.2(1)		
O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>III</sup> (2)	74.5(6)	O <sup>V</sup> (3)-Er-O <sup>I</sup> (4)	124.3(8)		
O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>IV</sup> (3)	147.3(9)	O <sup>V</sup> (3)-Er-O <sup>VI</sup> (4)	68.6(6)		
O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>V</sup> (3)	95.1(1)	O <sup>V</sup> (3)-Er-O <sup>III</sup> (5)	102.1(1)		
O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>I</sup> (4)	103.5(6)	O <sup>I</sup> (4)-Er-O <sup>VI</sup> (4)	71.6(9)		
O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>VI</sup> (4)	66.9(5)	O <sup>I</sup> (4)-Er-O <sup>III</sup> (5)	86.3(2)		
O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>III</sup> (5)	150.3(5)	O <sup>VI</sup> (4)-Er-O <sup>III</sup> (5)	142.0(4)		
O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>IV</sup> (3)	130.3(1)				
O <sup>III</sup> (2)-Er-O <sup>V</sup> (3)	88.2(1)				
O(1)-Te1-O(2)	101.1(9)	O <sup>I</sup> (1)-Te2-O <sup>I</sup> (4)	78.1(1)		
O(1)-Te1-O(3)	109.1(1)	O <sup>I</sup> (1)-Te2-O <sup>I</sup> (5)	92.4(9)		
O(1)-Te1-O <sup>VII</sup> (4)	164.5(6)	O <sup>I</sup> (1)-Te2-O(6)	171.4(7)		
O(2)-Te1-O(3)	104.1(8)	O <sup>I</sup> (4)-Te2-O <sup>I</sup> (5)	100.4(3)		
O(2)-Te1-O <sup>VII</sup> (4)	67.2(1)	O <sup>I</sup> (4)-Te2-O(6)	96.6(5)		
O(3)-Te1-O <sup>VII</sup> (4)	66.2(1)	O <sup>I</sup> (5)-Te2-O(6)	81.7(7)		

Código de simetría: I: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; III: x, 1-y, -1/2+z;  
III: 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; IV: -x, y, 1/2-z; V: x, -y, -1/2+z;  
VI: -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; VII: -1/2+x, 1/2+y, z

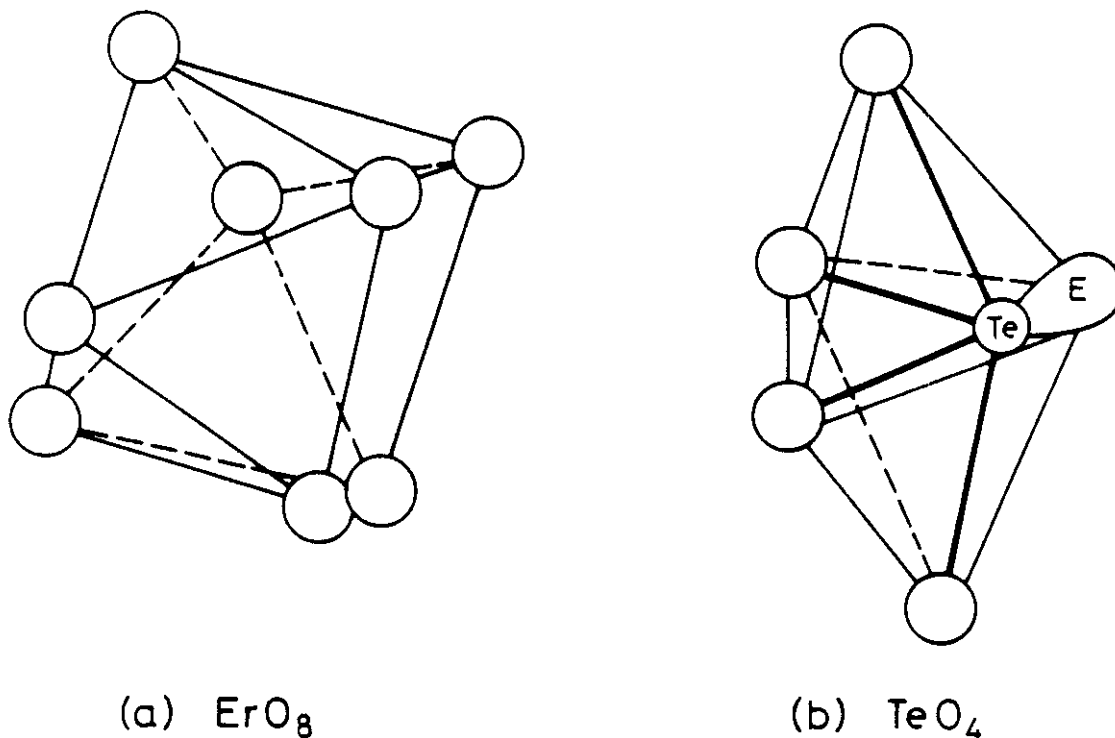


Figura III.1.3.- Poliedros de coordinación de: (a)  $\text{ErO}_8$  y (b)  $\text{TeO}_4$ .

Por otra parte, el  $\text{Te(IV)}$  presenta número de coordinación cuatro, el cual puede referirse a una esteoquímica local bipiramidal triangular (Figura III.1.3b), donde el par inerte está localizado hacia un vértice ecuatorial como ocurre en el  $\text{TeO}_2$  (Galy, 1972); en el  $\text{TeO}_2$  hay dos distancias  $\text{Te-O}$  cortas, con un valor medio de 1.9 Å, y dos distancias más largas, con un valor medio de 2.11 Å. En nuestro caso, las distancias medias  $\text{Te-O}$  para los cuatro enlaces considerados son del orden de 2.04 (Te2)-2.05 Å (Te1), aunque los rangos de las longitudes de enlace son más amplios que en el  $\text{TeO}_2$  (1.78-2.61 Å en Te1 y 1.75-2.33 Å en Te2). Los átomos de oxígeno en torno al telurio tienen una configuración de mariposa (Lauher, 1987).



El modelo estructural se representa en la figura III.1.4. Se observan las dos clases de átomos de telurio cristalográficamente no equivalentes. Los Te1 están enlazados a dos Te2 y a tres Er, a través de oxígenos comunes; y los Te2 están enlazados a tres Te (un Te2 y dos Te1) y dos Er. Es de destacar que, en el grupo Te2-O-Te2, el oxígeno puente es el único átomo de oxígeno de la estructura que no pertenece al poliedro  $\text{ErO}_8$ .

En la figura III.1.4 puede observarse que los poliedros  $\text{ErO}_8$  comparten una arista (señalada por una línea de puntos en la figura) y ocho átomos de Te (cuatro Te1, de los que se representan tres y cuatro Te2, de los que se representan dos) están directamente enlazados a dichos poliedros. En el punto medio del modelo estructural se localiza el centro de inversión (i) a partir del cual se puede apreciar la equivalencia entre los vértices que definen ambos poliedros  $\text{ErO}_8$  y los diferentes átomos de telurio.

#### *- Difracción de Electrones.*

La caracterización estructural de estos materiales se ha completado mediante el estudio microestructural realizado por difracción de electrones. La Figura III.1.5 muestra un diagrama de difracción de electrones para el material  $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , que puede interpretarse sobre la base de los parámetros reticulares recogidos en la tabla III.1.2 y, en consecuencia, compatible con la simetría monoclinica y grupo espacial  $C2/c$ .

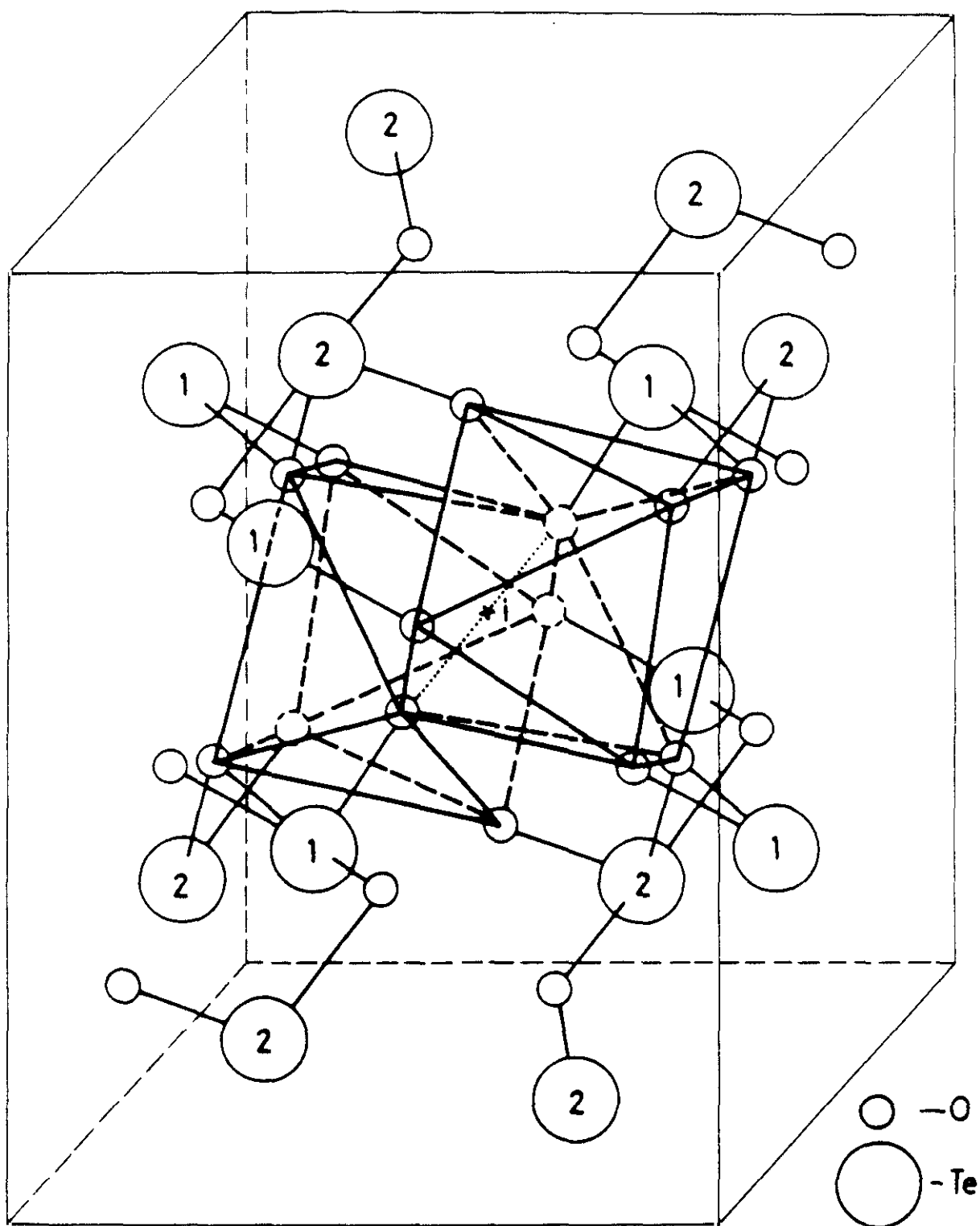


Figura.III.1.4.- Modelo estructural de  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

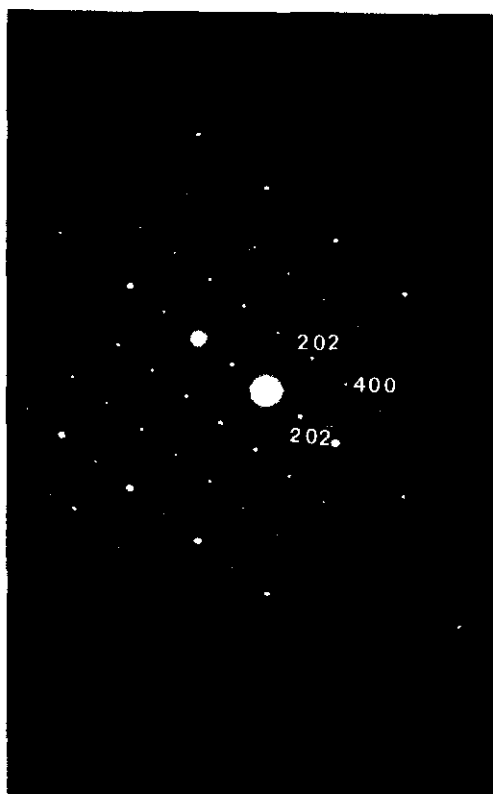


Figura III.1.5. - Diagrama de difracción de electrones de  $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ . Eje de zona [010].

- *Espectroscopía de absorción en el Infrarrojo.*

En la figura III.1.6 se representan los espectros de absorción en el infrarrojo de algunos miembros de la serie  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

El Te(IV) muestra marcadas diferencias en la distribución de las bandas de absorción respecto a compuestos con Te(VI); ello se debe básicamente a las coordinaciones distorsionadas en torno a los átomos de Te(IV).

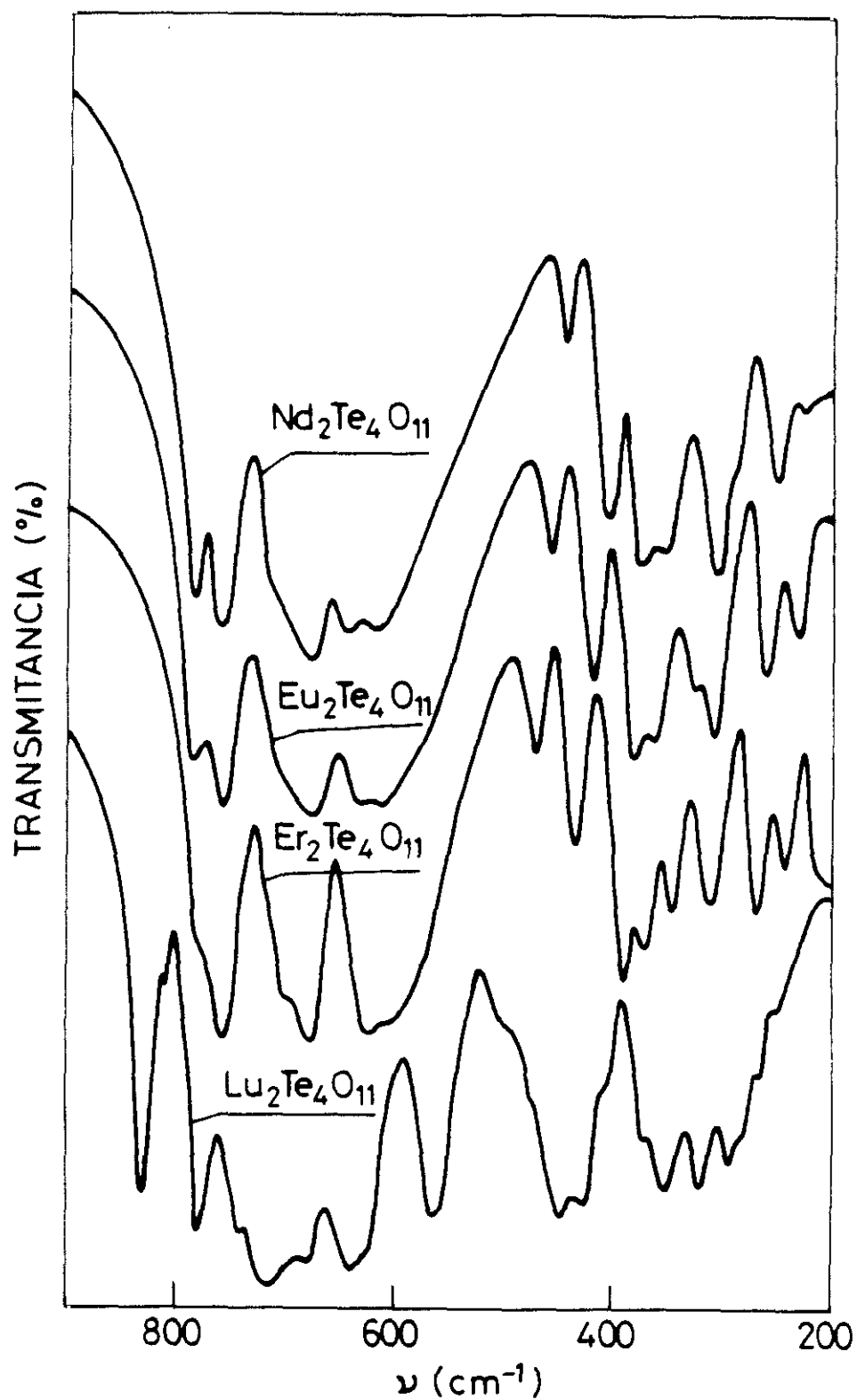


Figura III.1.6.- Espectros de absorción en el infrarrojo de algunos de los miembros de la serie  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

Estas distorsiones parecen concomitantes con el efecto del par inerte (Amarilla, 1989; García-Martín, 1988). Por otra parte, la analogía observada en los espectros de  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (excepto el derivado de Lu) se atribuye al carácter isoestructural en todos los compuestos citados.

Arnoudov (1982), realizó un estudio de los espectros de absorción en el infrarrojo para algunos teluritos constituidos por grupos  $\text{TeO}_4$ . El principal compuesto de referencia es  $\alpha\text{-TeO}_2$ . De acuerdo con los datos estructurales de rayos X, está formado por bipirámides trigonales  $\text{TeO}_4$  (grupo puntual  $C_{2v}$ ).

Sobre la base de la simetría  $C_{2v}$ , Siebert (1966) supone que las cuatro bandas a frecuencias más altas, que aparecen en el espectro infrarrojo de  $\text{TeO}_2$ , corresponden a modos de vibración de los enlaces ecuatoriales ( $\text{TeO}_2\text{-ec}$ ) y axiales ( $\text{TeO}_2\text{-ax}$ ), como  $\nu_{s(ec)}^>$ ,  $\nu_{as(ec)}^>$ ,  $\nu_{as(ax)}^>$ ,  $\nu_{s(ax)}^>$ .

Arnoudov (1982), sobre la base de estos datos, asigna las frecuencias de vibración del espectro infrarrojo del  $\alpha\text{-TeO}_2$  de la siguiente manera:

$$\begin{array}{ll} \nu_{s(ec)} = 780 \text{ cm}^{-1} & \nu_{as(ec)} = 714 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{as(ax)} = 675 \text{ cm}^{-1} & \nu_{s(ax)} = 635 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

El modo de vibración a  $635 \text{ cm}^{-1}$  se observa como un hombro de la banda intensa a  $675 \text{ cm}^{-1}$ . La disminución en la simetría del poliedro  $\text{TeO}_4$  conducirá a un aumento en la intensidad de  $\nu_{ax}^s$ .

Como consecuencia de todo lo expuesto, la asignación de las bandas que aparecen en el espectro de absorción en el infrarrojo para la serie de compuestos  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  será la siguiente:

$$\begin{array}{ll} \nu_{ec}^s = 780 \text{ cm}^{-1} & \nu_{ec}^{as} = 755 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{ax}^{as} = 675 \text{ cm}^{-1} & \nu_{ax}^s = 640 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Como puede observarse en la figura III.1.6, la banda a  $640\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión  $\nu_g$  de los enlaces axiales es bastante intensa, lo cual era previsible ya que el poliedro  $\text{TeO}_4$  está bastante distorsionado, existiendo una diferencia entre ambos enlaces apreciable. Este mismo hecho se observa para los compuestos  $\text{NaVTeO}_4$  (Darriet, 1972) y  $\beta\text{-TeVO}_4$  (Meunier, 1973).

Por otra parte, las bandas que aparecen en la región entre  $500\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  asociadas a las vibraciones Ln-O se desplazan hacia frecuencias más altas, como era de esperar, debido a la contracción lantánida.

### III.1.3.-Estabilidad térmica.

Con objeto de analizar la estabilidad térmica de estos compuestos, se llevó a cabo el calentamiento de  $\text{La}_2\text{TeO}_{4,11}$  a temperaturas superiores a las de síntesis. De este análisis obtenemos que dicho compuesto es estable hasta la temperatura de  $1123\text{ K}$ ; sin embargo, cuando se calienta a  $1173\text{ K}$  durante 24 horas, éste se descompone obteniéndose como resultado  $\text{La}_2\text{TeO}_6$ . Es decir, se ha producido pérdida de telurio (en forma de  $\text{TeO}_2$ ) y la oxidación de este elemento a  $\text{Te(VI)}$ .

El compuesto  $\text{La}_2\text{TeO}_6$  se ha caracterizado por difracción de rayos X. El primero en sintetizarlo fue Nathansohn (1968), asignándole simetría hexagonal. Posteriormente (Trömel, 1987) se publicó la estructura cristalina de  $\text{La}_2\text{TeO}_6$  resuelta por monocristal. En la serie de compuestos  $\text{Ln}_2\text{TeO}_6$ , se indentifican dos grupos estructurales: desde La hasta Er son ortorrómbicos, grupo espacial  $P2_12_12_1$  (No. 19) mientras que Yb y Lu son trigonales, grupo espacial  $P321$  (No. 150) con estructura tipo  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

En la tabla III.1.6 y III.1.7 se presentan los espaciados obtenidos por nosotros para los compuestos  $\text{La}_2\text{TeO}_6$  y  $\text{Lu}_2\text{TeO}_6$ , junto con los datos bibliográficos (Nathansohn, 1968).

Tabla III.1.6.- Datos de difracción de rayos X de  $\text{La}_2\text{TeO}_6$

h k l	$d_o$ (Å)	$I/I_o$	$d_B$ (Å)	$I/I_o$
0 0 2	5.140	19	5.170	9
1 0 2	3.760	26	3.770	11
1 2 0	3.571	55	3.570	39
1 1 2	3.493	97	5.500	79
1 2 1	3.377	100	3.380	100
0 1 3	3.235	53	3.240	25
0 3 1	3.001	36	3.010	27
1 2 2	2.939	24	2.940	12
1 1 3	2.787	80	2.790	45
2 0 0	2.747	40	2.750	30
0 3 2	2.683	44	2.690	26
1 3 1	2.633	14	2.640	9
0 0 4	2.586	15	2.590	4
1 2 3	2.482	39	2.480	21
2 0 2	2.314	10	2.310	6
1 3 2				
2 2 2	2.141	15	2.190	9
0 4 2				
2 1 3	2.096	34	2.100	21
2 3 1	2.029	33	2.032	34
1 4 2	1.956	13	1.958	7
2 2 3	1.938	22	1.919	24
0 4 3				

$d_o$ : datos obtenidos por nosotros

$d_B$ : datos de la bibliografía, Nathansohn (1968).

Tabla III.1.7.- Datos de difracción de rayos X de  $\text{Lu}_2\text{TeO}_6$

h k l	$d_o$ (Å)	$I/I_o$	$d_B$ (Å)	$I/I_o$
0 0 1	5.087	2	5.070	3
1 0 1	4.255	4	4.250	6
1 1 1	3.361	100	3.350	100
2 0 1	3.081	37	3.070	43
2 1 0	2.934	12	2.950	18
3 0 0	2.544	30	2.580	48
0 0 2	2.536	28	2.530	37
3 0 1	2.303	4	2.300	6
3 1 0	2.151	5	2.150	6
1 1 2				
2 2 1	2.047	10	2.045	17
3 1 1	1.979	2	1.980	3
2 1 2	1.916	12	1.917	15

$d_o$ : datos obtenidos por nosotros

$d_B$ : datos de la bibliografía, Nathansohn (1968).

Los parámetros reticulares de  $\text{La}_2\text{TeO}_6$  son:  $a=5.510$ ,  $b=9.441$  y  $c=10.387$  Å. La estructura cristalina podemos describirla como formada por cadenas de poliedros  $\text{LaO}_7$  que comparten aristas, realizándose la unión entre estas cadenas a través de octaedros  $\text{TeO}_6$ . Esta unión se realiza por compartición de una arista con una de las cadenas y un vértice con la otra (Figura III.1.7).

El  $\text{Lu}_2\text{TeO}_6$  posee simetría trigonal, grupo espacial  $P321$  (No. 150). La estructura cristalina se puede describir como un empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos, en el que Lu y Te ocupan la mitad de los intersticios octaédricos; por tanto, está constituida por parejas  $\text{LuO}_6$  y  $\text{TeO}_6$  que comparten aristas unidas a otras parejas por compartición de vértices (figura III.1.8).



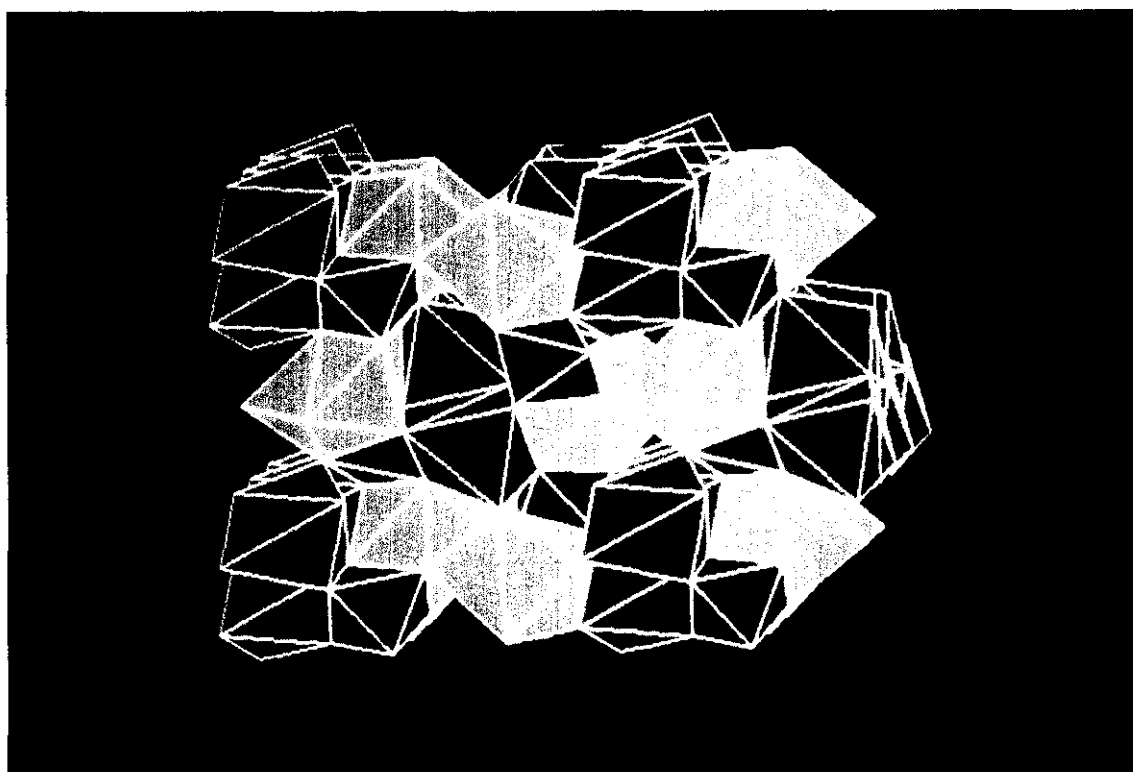
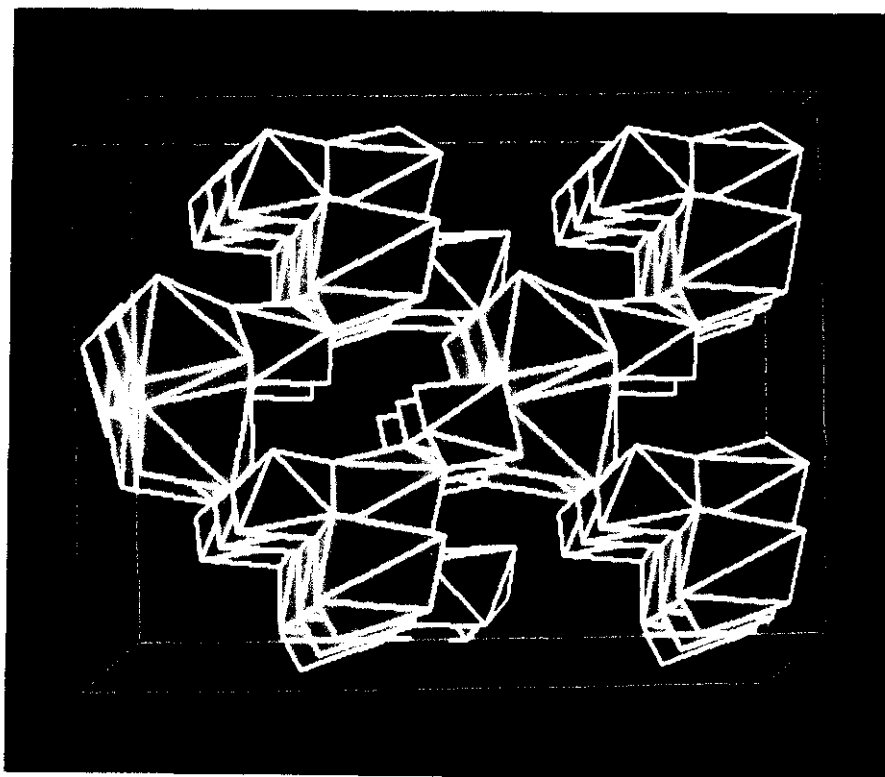


Figura III.1.7.- Modelo estructural de  $\text{La}_2\text{TeO}_6$ .  $\text{La}(1)\text{O}_7$ : poliedros azules.  $\text{La}(2)\text{O}_7$ : poliedros verdes.  $\text{TeO}_6$ : poliedros rojos.

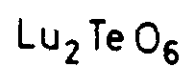
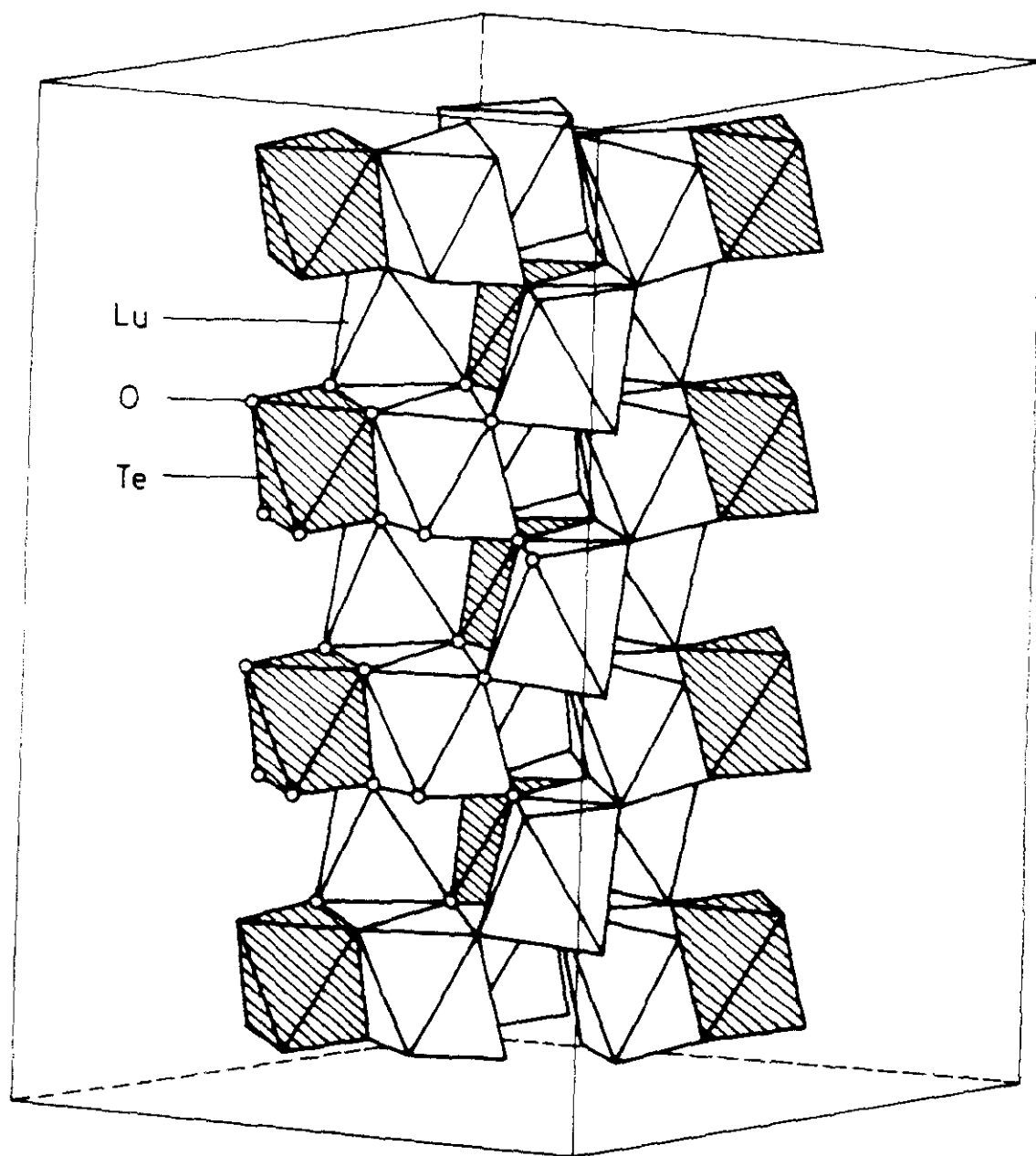
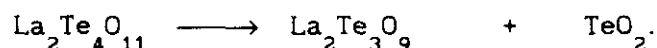


Figura III.1.8.- Modelo estructural de  $\text{Lu}_2\text{TeO}_6$ .

Se ha evaluado la estabilidad térmica de los miembros de la serie  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  a partir de los datos de TG de las mezclas iniciales de  $\text{TeO}_2$  y  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  en la proporción molar de 4:1.

La formación de las fases con estequiometría  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  se produce a temperaturas próximas a 973 K, como sugieren los datos de difracción de rayos X de los residuos, donde aparecen las reflexiones más intensas del correspondiente óxido mixto. Por encima de esta temperatura no se observan pérdidas de peso apreciables. En el TG de la muestra  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , el peso disminuye casi linealmente cuando se aumenta el tiempo de calentamiento isoterma a 1173 K; este hecho se debe a la descomposición progresiva del material, con volatilización de  $\text{TeO}_2$ .

La pérdida de peso correspondiente a dicho tratamiento isoterma a 1173 K durante 2 h es del 13.04%. El residuo del TG se caracteriza mediante difracción de rayos X como  $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9$  (Redman, 1969). La reacción de descomposición que tiene lugar puede formularse como:



La pérdida de peso teórica correspondiente a este proceso sería del 16.5%.

Cuando el tratamiento a 1173 K se prolonga durante 12 horas, la pérdida de peso es del 28.7%. Los rayos X de este residuo nos han permitido identificar dos fases,  $\text{La}_2\text{TeO}_6$  y  $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ . Podemos concluir que el  $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  se descompone en una primera etapa en  $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ , y éste se descompone en  $\text{La}_2\text{TeO}_6$  con oxidación del Te(IV) a Te(VI) cuando aumenta el tiempo de calentamiento a 1173 K.

#### III.1.4. - Propiedades magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética de los compuestos  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  se han realizado en el rango de temperatura entre 4.2 y 300 K.

En las figuras III.1.9 a III.1.11 se representa la variación de la inversa de la susceptibilidad magnética de los oxoteluratos de Pr, Nd, Gd, Dy, Ho y Er frente a la temperatura. Los cationes  $\text{Ln}^{3+}$ , son paramagnéticos y únicamente el estado fundamental contribuye al comportamiento magnético ya que, en todos ellos, la separación entre este estado y el primer estado excitado supera los  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

La susceptibilidad magnética de  $\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  muestra un comportamiento de Curie-Weiss (figura III.1.9). Aunque a temperaturas bajas, aproximadamente por debajo de 30 K, se observan desviaciones de la linealidad hacia arriba, análogas a las observadas en otros compuestos (Saez-Puche, 1983 y 1989). Puesto que estos cationes tienen un número par de electrones  $f$ , el estado más bajo del desdoblamiento producido por el campo cristalino puede ser singlete y la desviación observada a temperaturas bajas probablemente sea debida a la población de este nivel singlete. La desviación de la linealidad es menos acusada en el caso de  $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (figura III.1.9).

La susceptibilidad magnética de  $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  obedece una cuasi-ley de Curie en todo el intervalo de temperatura estudiado, como se observa en la figura III.1.10. Este comportamiento es característico del estado fundamental de  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $^8\text{S}_{7/2}$ , para el cual el desdoblamiento producido por el campo del cristal debe ser muy pequeño, menor que  $1 \text{ cm}^{-1}$  (Guo, 1987) por lo que puede despreciarse.

En la figura III.1.11, se muestra la variación de la inversa de la susceptibilidad magnética molar para  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , la cual obedece a la ley de Curie-Weiss a temperaturas altas. Como estos cationes tienen un número impar de electrones  $f$ , el estado más bajo que se produce en el desdoblamiento del estado fundamental debido al efecto del campo cristalino debe ser, al menos, doblemente degenerado según la regla de Kramer. Las desviaciones, en estos casos hacia abajo, son enteramente atribuibles a efectos del campo cristalino descritas con anterioridad en otros compuestos (Caro, 1979; Beauvry, 1986). Estas desviaciones descendentes de la ley de Curie-Weiss son menos acusadas conforme aumenta el número atómico del ion lantánido; esto, probablemente, sea debido al menor tamaño del ion o al mayor valor del momento magnético.

La tabla III.1.8 muestra los parámetros magnéticos de la serie  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ . Como se puede observar, el momento magnético calculado a partir de la representación gráfica de  $\chi^{-1}$  frente a la temperatura y el calculado teóricamente coinciden para todos los miembros de la serie (van Vleck, 1965). Este comportamiento magnético pone de manifiesto que no existen interacciones entre los cationes paramagnéticos.

Los valores de la constante de Weiss ( $\theta$ ), recogidos en la tabla III.1.8, son negativos en todos los casos; este hecho se podría atribuir a interacciones antiferromagnéticas. Sin embargo, algunos autores indican que estos valores negativos se deben a efectos del campo cristalino (Caro, 1981; Saez-Puche, 1989), no habiéndose detectado interacciones ferro o antiferromagnéticas por debajo de 4.2 K.

Tabla III.1.8.- Parámetros magnéticos de  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

Ln	Estado fundamental del ión libre	$\mu_c$ (MB)	$\mu_e$ (MB)	$\theta$ (K)
Pr	$^3\text{H}_4$	3.60	3.62	-12.4
Nd	$^4\text{I}_{9/2}$	3.62	3.98	-25.2
Sm*	$^6\text{H}_{5/2}$	1.60	1.55	---
Eu*	$^7\text{F}_0$	3.50	3.31	---
Gd	$^8\text{S}_{7/2}$	7.94	7.99	-1.5
Dy	$^6\text{H}_{15/2}$	10.65	10.69	-1.1
Ho	$^5\text{I}_8$	10.61	10.65	-0.004
Er	$^4\text{I}_{15/2}$	9.54	9.89	-0.2

\* Momentos magnéticos calculados a temperatura ambiente.

En la figura III.1.12 se indica la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para  $\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ . En estos casos la separación entre niveles es muy pequeña y esta proximidad hace que, por una parte, el paramagnetismo de estos sistemas no pueda interpretarse a partir del desdoblamiento del estado fundamental bajo la influencia de un determinado campo cristalino (Carnal, 196; Jayansaka, 1986) y, por otra, que la susceptibilidad magnética no obedezca la ley de Curie-Weiss, variando de forma compleja con la temperatura (van Vleck, 1965). Este hecho se puede interpretar sobre la base de que el primer estado excitado está muy próximo al estado fundamental y, por aplicación del campo magnético, parte de las funciones de onda, que especifican los estados más altos, pueden "mezclarse" con las funciones de onda del estado fundamental y viceversa. Así pues, en estos casos las propiedades magnéticas de los diferentes estados no son independientes entre sí (efecto Zeeman de segundo orden).

La variación de la susceptibilidad magnética molar para los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ , calculada a partir de las siguientes expresiones (figura III.1.12, línea de trazo continuo):

$$\chi_{\text{m}}(\text{Eu}^{3+}) = (0.1241/\gamma T) [24 + (13.5\gamma - 1.5)e^{-\gamma} + (67.5\gamma - 2.5)e^{-3\gamma} + 3.5e^{-6\gamma} + \dots] / (1 + 3e^{-\gamma} + 5e^{-3\gamma} + 7e^{-6\gamma} + \dots) \quad (1)$$

donde  $\gamma = \lambda/kT$

$$\chi_{\text{m}}(\text{Sm}^{3+}) = (0.1241/\gamma T) [2.14\delta + 3.67 + (42.9\delta + 0.82)e^{-7\delta} + (142\delta - 0.33)e^{-16\delta} + \dots] / (3 + 4e^{-7\delta} + 5e^{-16\delta} + \dots) \quad (2)$$

donde  $\delta = 27\lambda/110kT$

siendo  $\lambda$  la constante de acoplamiento espin-orbital (Van Vleck, 1965).

El mejor ajuste de estas ecuaciones se obtiene para un valor de  $\lambda$  de  $332 \text{ cm}^{-1}$ , en el caso de  $\text{Eu}^{3+}$  y de  $294 \text{ cm}^{-1}$  en el caso de  $\text{Sm}^{3+}$ .

El resultado de los desdoblamientos de los multipletes calculados a partir de las ecuaciones (1) y (2) se muestra en la figura III.1.13.

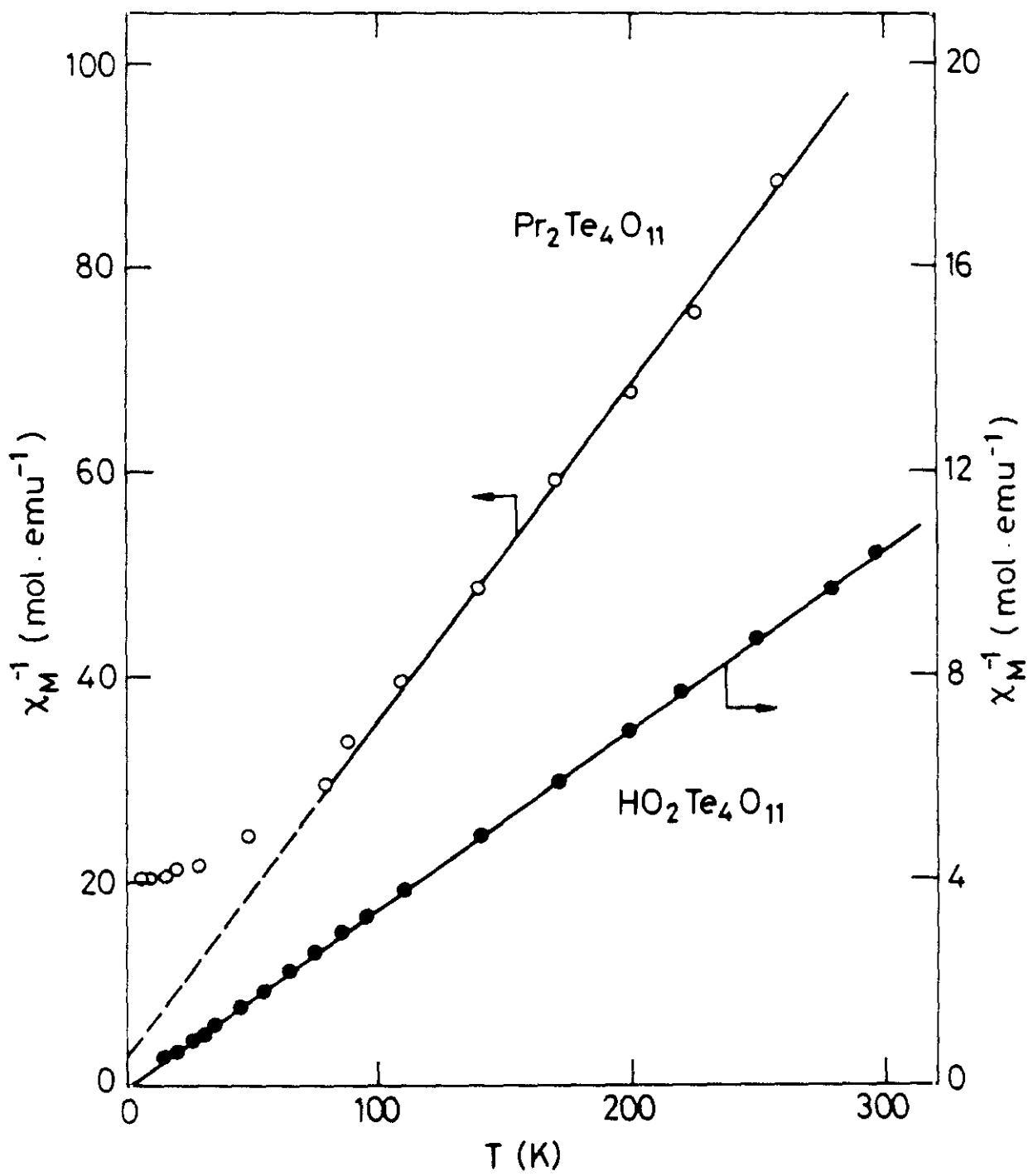


Figura III.1.9.- Inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura de los materiales  $\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .



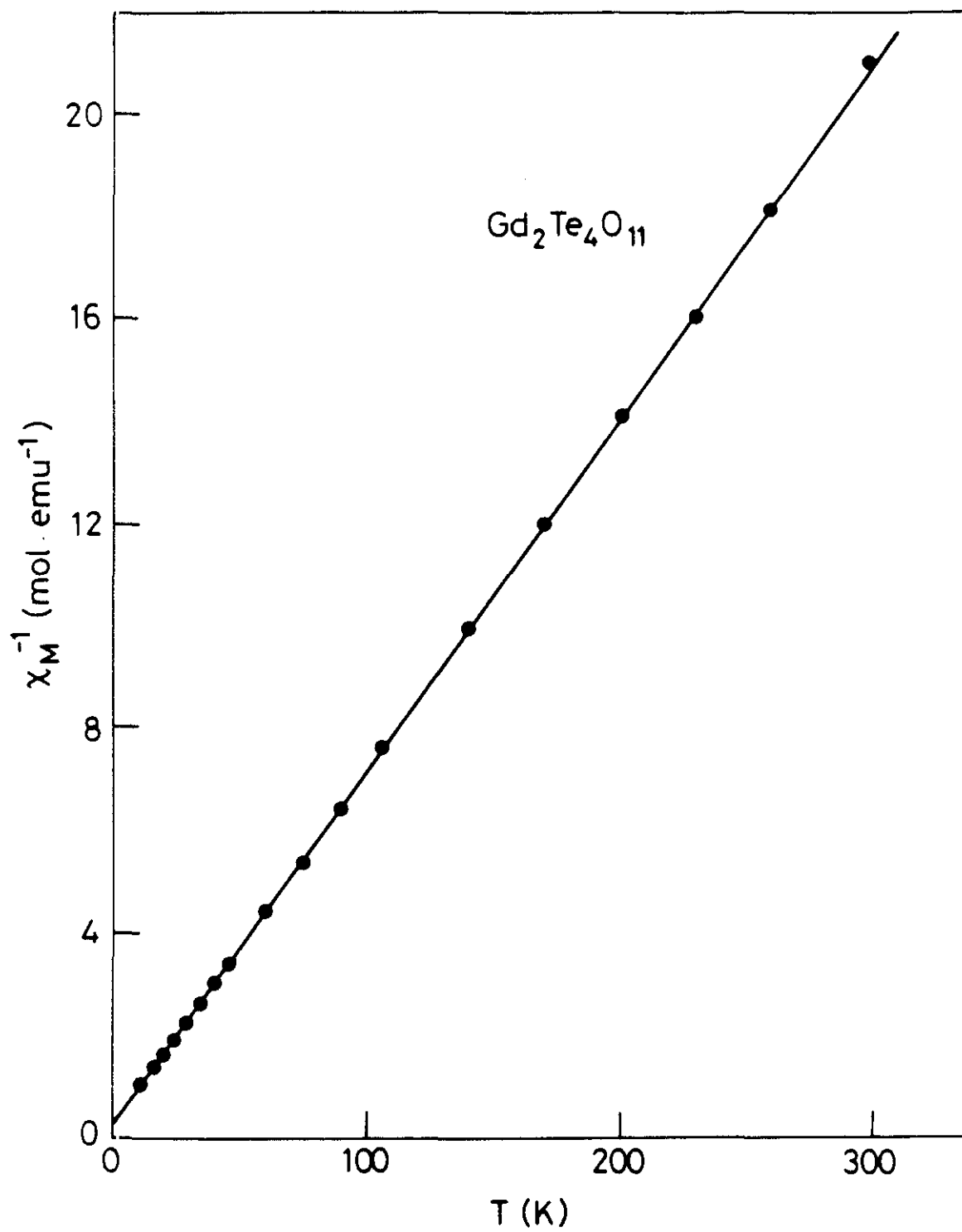


Figura III.1.10.- Inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la Temperatura de los materiales  $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

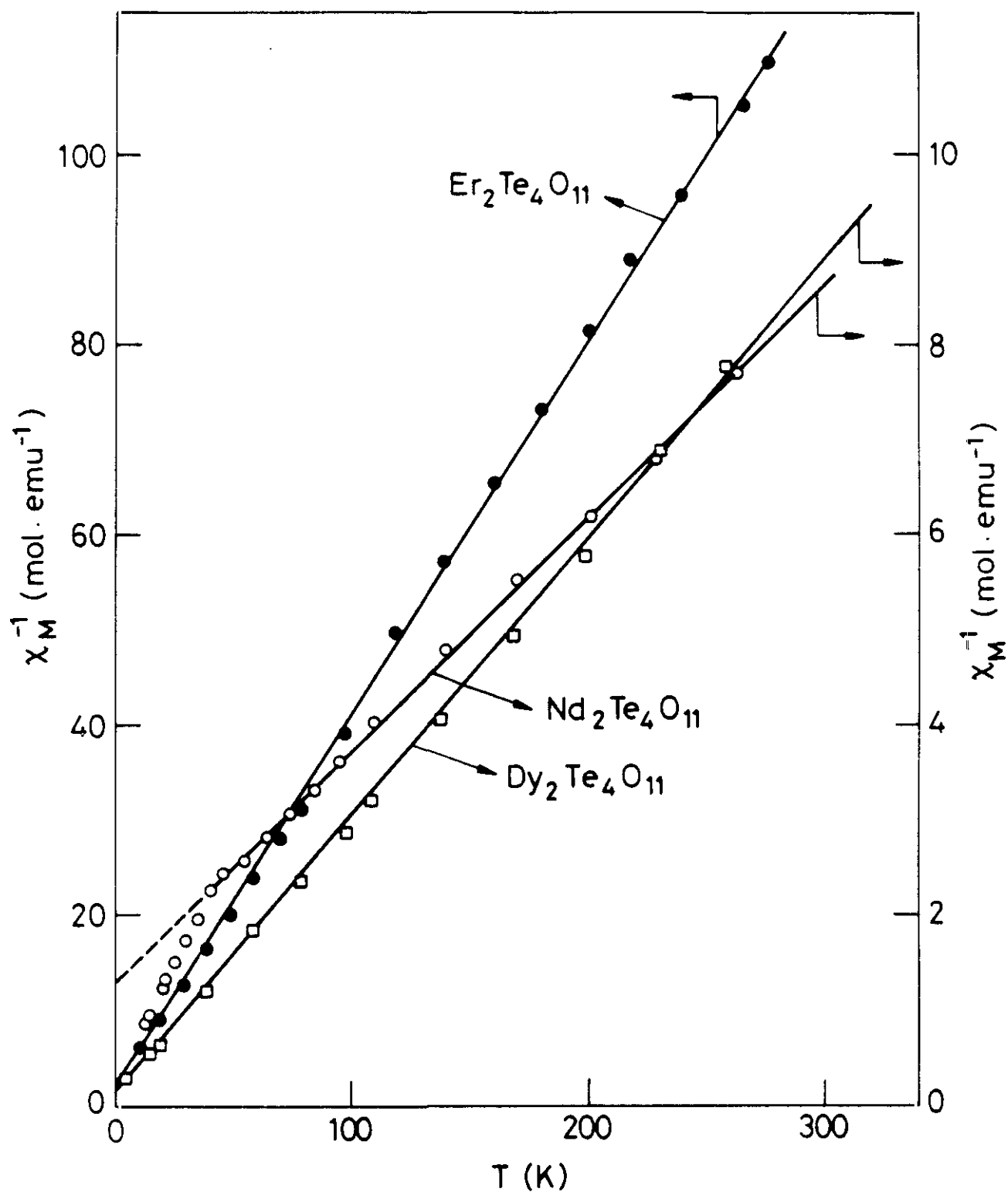


Figura III.1.11.- Inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura de los materiales  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

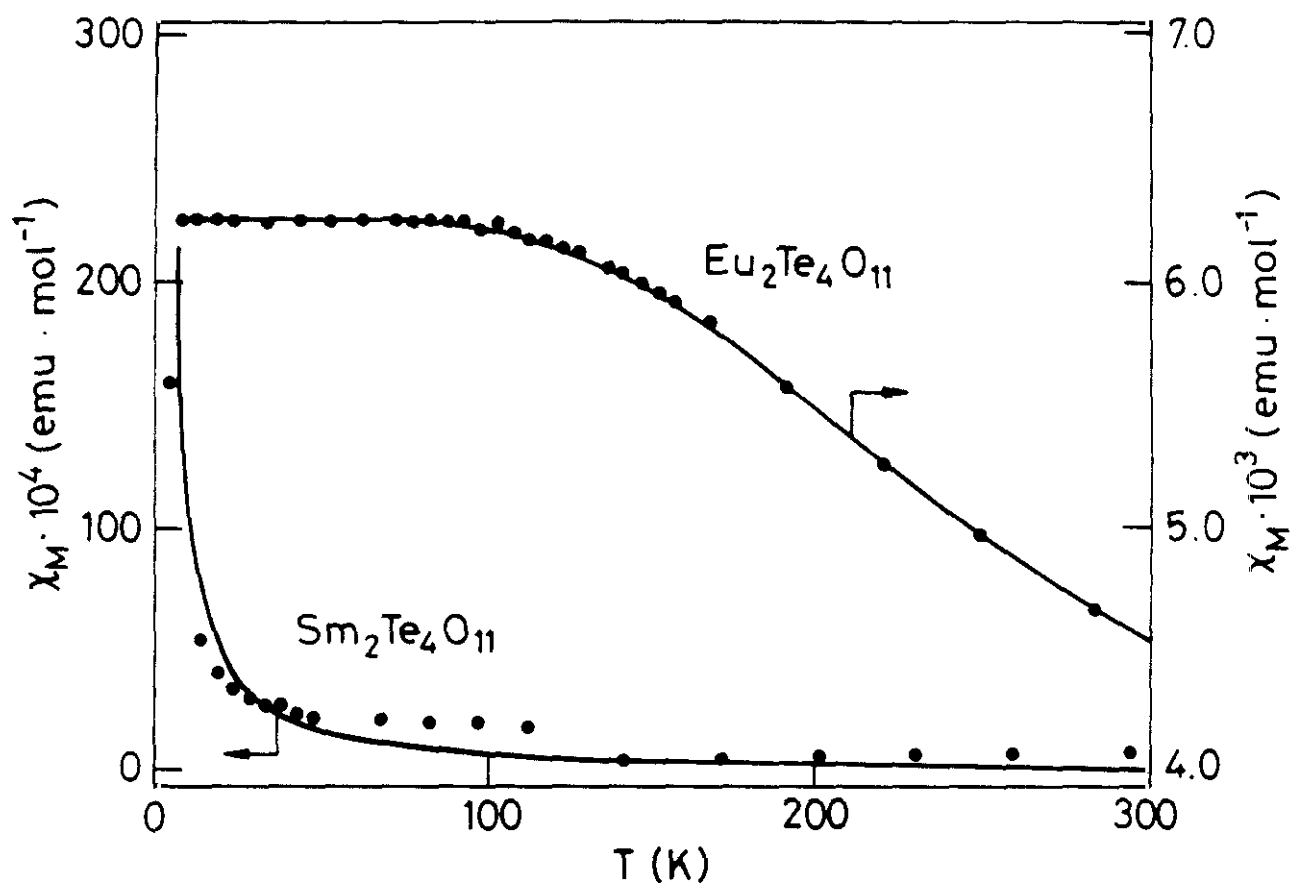


Figura III.1.12.- Susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura de los materiales  $\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

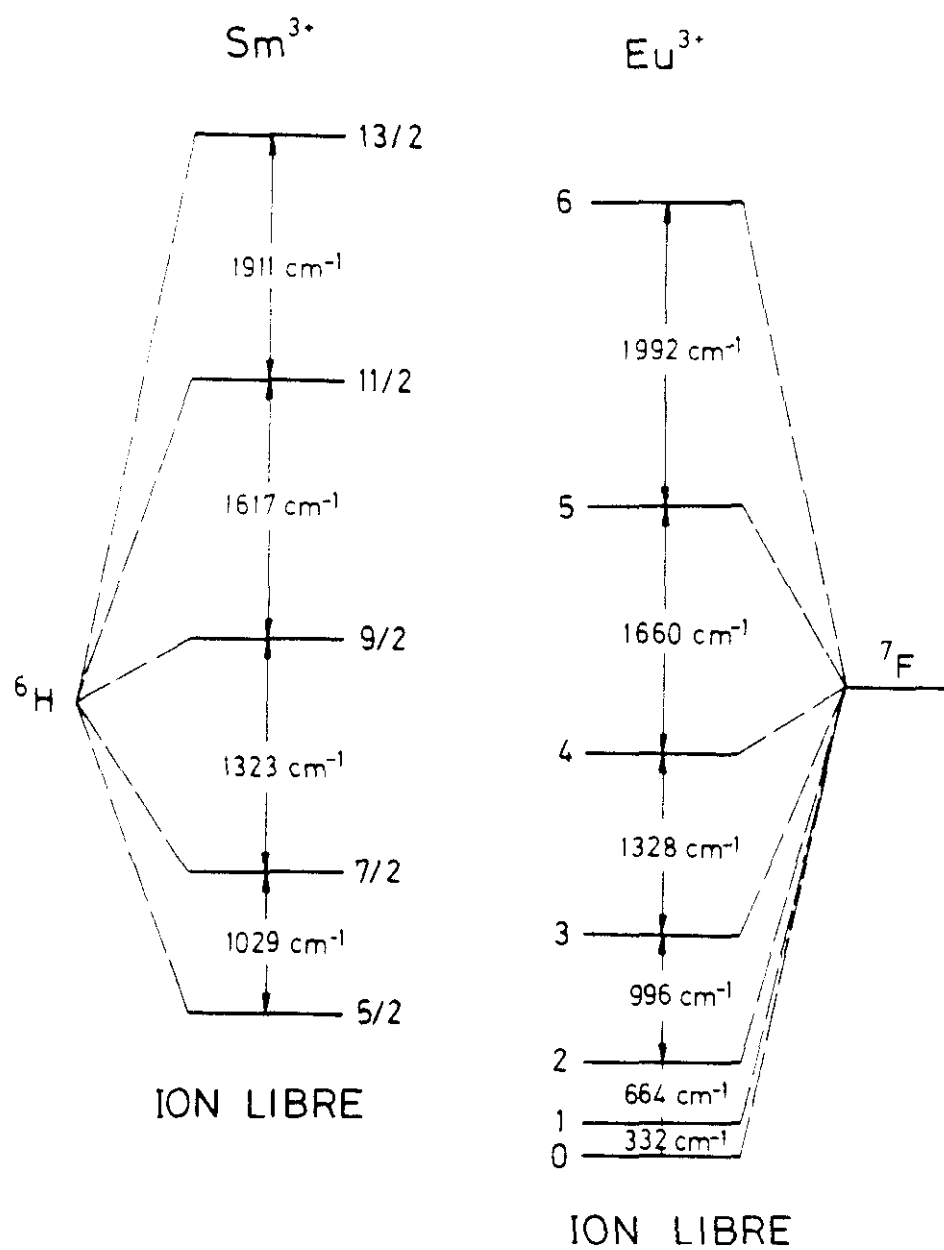


Figura III.1.13.- Diagrama de los niveles de energía de Eu<sup>3+</sup> y Sm<sup>3+</sup>.

### III.1.5.- $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

El óxido mixto  $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  se ha preparado por reacción en estado sólido, a partir de las catidades estequiométricas de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  y  $\text{TeO}_2$ . Se aísla un polvo policristalino de color blanco, mediante tratamiento térmico a 973 K durante 24h.

Se han preparado monocristales de este material utilizando como fundente  $\text{TeO}_2$  cuyo punto de fusión es relativamente bajo (933 K). La mezcla de reacción en proporción 1/4 ( $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}/\text{TeO}_2$ ) se introduce en un crisol de platino y se calienta hasta 973 K durante 2h, a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. La velocidad de enfriamiento utilizada es de 2 K/min hasta temperatura ambiente. Esta velocidad de enfrimiento parece favorecer la nucleación y crecimiento de cristales. Los cristales obtenidos tienen un tamaño bastante pequeño y en forma de agujas transparentes.

Los cristales crecen en las paredes del crisol o en el exceso de fundente, el cual se elimina lavandolos con ácido clorhídrico diluido.

Las constantes cristalográficas de este óxido,  $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , se ha deducido a partir de su estudio previo, efectuado en un difractometro automático de cuatro circulos para monocristal.

El compuesto pertenece al sistema monoclinico, y sus parámetros reticulares son:

$$\begin{aligned} a &= 6.867(1) \text{ \AA} & \beta &= 97.98^\circ. \\ b &= 15.430(3) \text{ \AA} \\ c &= 13.260(2) \text{ \AA} \end{aligned}$$

El espectro de difracción de este material presenta las extinciones sistemáticas correspondientes al grupo espacial  $P2_1/c$ .

Se ha obtenido el diagrama de difracción de rayos X por el método de polvo de este producto. Las reflexiones observadas se asignaron en función de los parámetros reticulares obtenidos a partir del estudio previo del monocristal de este compuesto.

En la tabla III.1.9 se recogen los espaciados experimentales y calculados, las intensidades relativas y la asignación de los índices de Miller.

Tabla III.1.9.- Índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados e intensidades relativas

h k l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0 1 4	3.211	3.234	70
1 1 4	3.199	3.193	71
2 1 $\bar{2}$	3.140	3.144	100
2 3 $\bar{1}$	2.841	2.851	51
2 3 $\bar{2}$	2.721	2.727	46
2 2 $\bar{3}$	2.703	2.693	39
1 5 $\bar{3}$	2.429]	2.423	7
2 2 $\bar{4}$	2.417]		
1 6 2	2.224	2.234	6
1 7 $\bar{1}$	2.085	2.081	7
2 6 $\bar{2}$	2.006	2.006	20
3 3 $\bar{3}$	1.974]	1.971	20
1 7 2	1.973]		
2 5 3	1.952]	1.945	34
1 2 6	1.939]		
0 8 0	1.929]	1.926	23
1 7 $\bar{3}$	1.923]		
2 6 2	1.913	1.913	24
1 6 5	1.732]	1.728	17
2 1 6	1.723]		
3 5 2	1.711]	1.714	13
3 2 4	1.711]		

Tabla III.1.9.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados e intensidades relativas.

h k l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
3 0 $\bar{6}$	1.697]	1.696	20
4 1 $\bar{2}$	1.694]		
3 6 $\bar{2}$	1.689]		
0 7 5	1.688]		
1 4 $\bar{7}$	1.687]		
0 4 7	1.687]	1.688	17
2 6 $\bar{5}$	1.686]		
3 1 $\bar{6}$	1.686]		
1 8 3	1.686]		
1 7 $\bar{5}$	1.674]		
0 6 6	1.667]	1.672	14
3 6 1	1.664]		
1 2 $\bar{2}$	1.664]		
0 8 4	1.663]		
1 9 0	1.662]		
1 1 $\bar{8}$	1.639]	1.635	29
0 1 8	1.632]		
3 5 3	1.623]		
4 2 1	1.620]		
3 1 5	1.600]		
2 8 2	1.594]	1.600	10
1 9 2	1.599]		
3 0 7	1.580]		
3 6 $\bar{4}$	1.579]		
		1.579	14

Se ha estudiado, asimismo, este compuesto por difracción de electrones y microscopía electrónica. En la figura III.1.14 se muestra el diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona [100], así como su correspondiente imagen. Tanto los diagramas de difracción de electrones como la micrografía correspondiente permite confirmar los parámetros de celda anteriormente calculados. Además, la reflexión correspondiente a los planos (010), aparece de menor intensidad. Esta reflexión, estaría prohibida por el grupo espacial ( $P2_1/c$ ), se puede interpretar como debida a un fenómeno de difracción múltiple.

La diferencia estructural entre  $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  y los restantes derivados de la serie,  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , podría explicarse a partir del menor radio iónico de  $\text{Lu}^{3+}$ . Resultados similares, se han encontrado para los óxidos mixtos  $\text{Ln}_2\text{TeO}_6$  (Trömel, 1987), donde el derivado de Lu se aparta del comportamiento general.



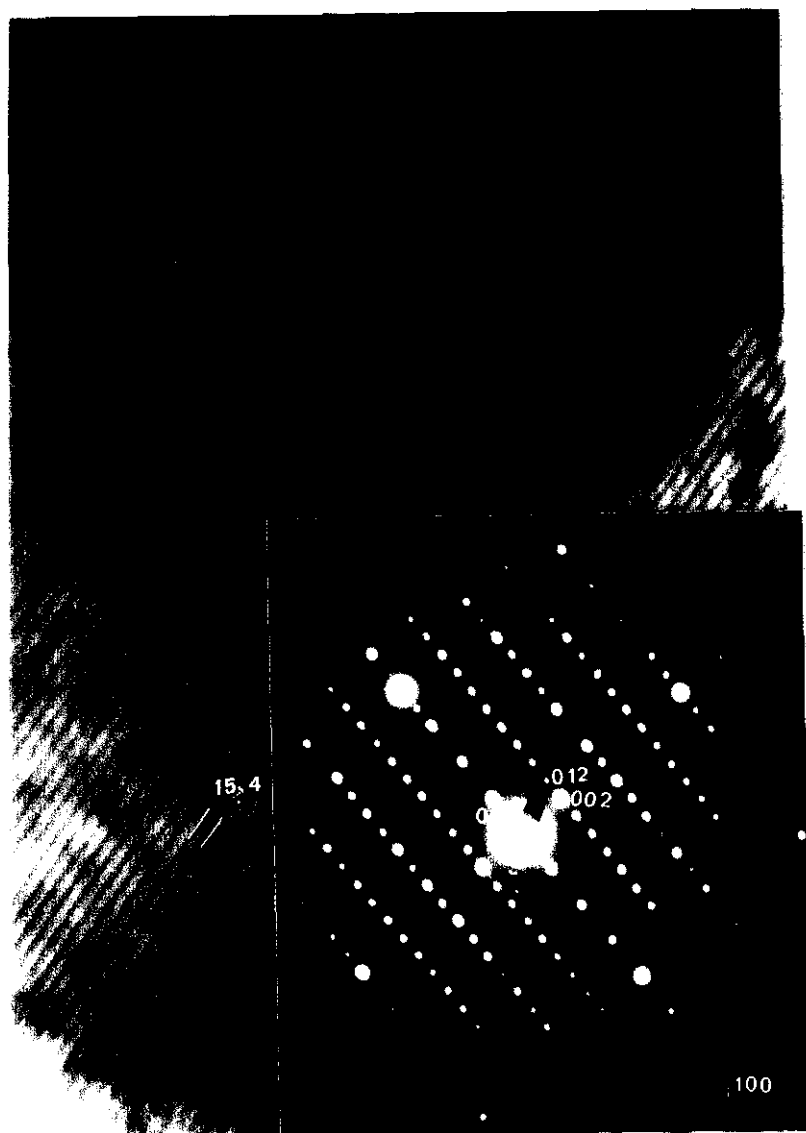


Figura III.1.13. - Diagrama de difracción de electrones y su correspondiente imagen.

### III.2. - $\text{MTe}_2\text{O}_6$ , (M=Ce, Th).

#### III.2.1. - Síntesis

La síntesis se ha llevado a cabo por reacción en estado sólido de  $\text{TeO}_2$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en proporción molar 2:1. El tratamiento térmico de 973 K se ha realizado en crisol de porcelana, al aire, durante 24 horas.

Los materiales así obtenidos se presentan en forma de polvo microcristalino, de muy buena cristalinidad. El  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  es de color amarillo y  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$  es blanco.

Con objeto de verificar el estado de oxidación del Ce(IV) en el producto obtenido, se realizaron las medidas magnéticas de este material hasta temperaturas de 77 K. Los resultados de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura son indicativos de que se trata de un sistema diamagnético.

#### III.2.2. - Caracterización Estructural

##### - Difracción de rayos X

La caracterización estructural de  $\text{MTe}_2\text{O}_6$ , (M=Ce, Th) se ha realizado mediante difracción de rayos X (López, 1991). En la tabla III.2.1 se presentan los resultados de ambos oxoteluratos. Los diagramas obtenidos para estos materiales presentan similitudes con el correspondiente a  $\text{CeSe}_2\text{O}_6$  (Delange, 1986), por lo que se ha indexado en base a una simetría monoclinica grupo espacial  $P2_1/n$  (No. 14).

Tabla III.2.1.- Índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{MTe}_2\text{O}_6$  (M=Ce, Th) .

CeTe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				ThTe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
hkl	d <sub>c</sub> <sup>*</sup>	d <sub>o</sub>	I/I <sub>o</sub>	hkl	d <sub>c</sub> <sup>*</sup>	d <sub>o</sub>	I/I <sub>o</sub>
011	5.896	5.892	7	011	6.000	6.001	19
110	5.713	5.715	3	110	5.842	5.840	6
11 $\bar{1}$	5.135	5.139	2	11 $\bar{1}$	5.242	5.246	2
120	4.254	4.249	3	120	4.340	4.337	2
12 $\bar{1}$	3.999	3.999	7	12 $\bar{1}$	4.076	4.073	8
111	3.938	3.937	3	111	4.019	4.019	7
002	3.486	3.484	59	002	3.549	3.543	45
11 $\bar{2}$	3.403	3.401	7	11 $\bar{2}$	3.467	3.464	7
121	3.350	3.350	7	200	3.420	3.421	62
200	3.338	3.336	73	121	3.416		
21 $\bar{1}$	3.297	3.303	8	21 $\bar{1}$	3.376	3.376	10
031	3.255	3.255	9	031	3.311	3.302	12
13 $\bar{1}$	3.108	3.107	100	13 $\bar{1}$	3.165	3.161	100
12 $\bar{2}$	3.002	3.006	2	12 $\bar{2}$	3.058	3.051	4
20 $\bar{2}$	2.900	2.899	27	20 $\bar{2}$	2.963	2.961	32
21 $\bar{2}$	2.805	2.802	6	21 $\bar{2}$	2.865	2.868	7
131	2.772	2.774	45	131	2.825	2.822	40
112	2.678	2.680	8	112	2.730	2.730	8
22 $\bar{2}$	2.567	2.566	4	22 $\bar{2}$	2.621	2.619	5
041	2.567			13 $\bar{2}$	2.612		
13 $\bar{2}$	2.565			041	2.611		
140	2.551	2.551	3	140	2.597	2.597	3
23 $\bar{1}$	2.519	2.519	3	23 $\bar{1}$	2.572	2.570	3
221	2.427	2.424	5	221	2.480	2.481	4
11 $\bar{3}$	2.384	2.382	2	11 $\bar{3}$	2.428	2.421	1
141	2.309	2.308	2	141	2.352	2.354	3

Tabla III.2.1.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{MTe}_2\text{O}_6$  (M=Ce, Th).

$\text{CeTe}_2\text{O}_6$				$\text{ThTe}_2\text{O}_6$			
hkl	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$	hkl	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
23 $\bar{2}$	2.278]	2.277	4	23 $\bar{2}$	2.324]	2.315	2
013	2.274]			013	2.315]		
12 $\bar{3}$	2.233	2.233	5	12 $\bar{3}$	2.274	2.271	3
21 $\bar{3}$	2.217]	2.218	6	30 $\bar{2}$	2.263]	2.267	7
30 $\bar{2}$	2.211]			21 $\bar{3}$	2.262]		
231	2.178	2.176	3	14 $\bar{2}$	2.224]	2.224	6
				231	2.224]		
31 $\bar{2}$	2.168]	2.161	3	3 $\bar{2}$ 1	2.205]	2.205	6
042	2.164]			042	2.202]		
202	2.107]	2.183	16	202	2.152]	2.150	13
051	2.105]			051	2.142]		
212	2.070]	2.069	4	212	2.114]	2.108	5
15 $\bar{1}$	2.064]			320	2.112]		
320	2.064]			15 $\bar{1}$	2.100]		
13 $\bar{3}$	2.035			13 $\bar{3}$	2.071		
113	1.978]	1.975	32	33 $\bar{1}$	2.019]	2.019	33
33 $\bar{1}$	1.974]			113	2.015]		
222	1.969]			222	2.010]		
23 $\bar{3}$	1.928]	1.927	3	311	1.967]	1.966	8
311	1.922]			23 $\bar{3}$	1.965]		
123	1.889	1.888	4	123	1.925	1.921	3
052	1.866]	1.862	3	052	1.898]	1.894	2
25 $\bar{1}$	1.861]			25 $\bar{1}$	1.896]		
060	1.840]	1.839	12	060	1.872]	1.870	16
232	1.829]			232	1.866]		
14 $\bar{3}$	1.829]			32 $\bar{3}$	1.864]		
20 $\bar{4}$	1.789]			34 $\bar{1}$	1.823]		
34 $\bar{1}$	1.785]	1.789	13	20 $\bar{4}$	1.823]	1.821	7
21 $\bar{4}$	1.766]	1.765	24	21 $\bar{4}$	1.799]		
133	1.764]			133	1.797]	1.796	19

Tabla III.2.1.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $M\text{Te}_2\text{O}_6$  (M=Ce, Th).

CeTe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				ThTe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
hkl	d <sub>c</sub> <sup>*</sup>	d <sub>o</sub>	I/I <sub>o</sub>	hkl	d <sub>c</sub> <sup>*</sup>	d <sub>o</sub>	I/I <sub>o</sub>
24 $\bar{3}$	1.750]	1.750	12	24 $\bar{3}$	1.783]	1.781	10
004	1.743]			004	1.775]		
41 $\bar{1}$	1.728]			41 $\bar{1}$	1.771]		
40 $\bar{2}$	1.728]			40 $\bar{2}$	1.770]		
34 $\bar{2}$	1.726]	1.723	33	12 $\bar{4}$	1.769]	1.767	20
331	1.725]			331	1.763]		
152	1.724]			34 $\bar{2}$	1.762]		
161	1.687]			161	1.717]		
024	1.662]	1.662	1	213	1.694]	1.693	2
213	1.660]			024	1.692]		
312	1.639]						
13 $\bar{4}$	1.639]	1.638	3	13 $\bar{4}$	1.668]	1.667	3
15 $\bar{3}$	1.638]			15 $\bar{3}$	1.667]		
16 $\bar{2}$	1.637]			16 $\bar{2}$	1.665]		
062	1.628]			062	1.656]		
143	1.625]	1.627	6	31 $\bar{4}$	1.656]	1.654	13
26 $\bar{1}$	1.624]			26 $\bar{1}$	1.655]		
31 $\bar{4}$	1.623]						
260	1.612]			260	1.642]		
23 $\bar{4}$	1.609]	1.611	16	23 $\bar{4}$	1.639]	1.639	7
223	1.607]			223	1.639]		
				35 $\bar{1}$	1.639]		
341	1.594]			341	1.628]		
322	1.588]	1.590	5	322	1.622]	1.626	3
114	1.556]			114	1.585]		
26 $\bar{2}$	1.554]			26 $\bar{2}$	1.583]		
42 $\bar{3}$	1.547]			42 $\bar{3}$	1.583]		

\* Espaciados reticulares calculados a partir de los parámetros.

Tabla III.2.2.- Datos critalográficos para  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  y  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$  a partir del refinamiento Rietveld

	$\text{CeTe}_2\text{O}_6$	$\text{ThTe}_2\text{O}_6$
Grupo espacial	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
Z	4	4
a(Å)	7.0197(8)	7.1954(1)
b(Å)	11.0434(8)	11.2183(6)
c(Å)	7.3327(1)	7.4638(8)
$\beta(^{\circ})$	108.007(8)	108.063(3)
$V(\text{Å}^3)$	540.60	572.8
No. de pasos	1950	1950
No. de variables	53	53
No. de átomos	9	9
$R_B$	6.58	7.96
$R_{wp}$	15.9	16.5
$R_p$	13.1	14.9
$R_{exp}$	5.60	5.60
Límites de $2\theta$ para el refinamiento	$12-90^{\circ}$	$12-90^{\circ}$

Se ha realizado el refinamiento estructural de los compuestos  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  y  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$ , presentándose en la figura III.2.1 los perfiles de difracción obtenidos para ambos compuestos. Los parámetros reticulares obtenidos se recogen en la tabla III.2.2, así como los índices de acuerdo obtenidos en el refinamiento, como puede observarse, apoyan válidamente el modelo estructural propuesto. Los valores de la posición angular y de las intensidades observadas y calculadas para uno de los materiales ( $\text{CeTe}_2\text{O}_6$ ) se presentan en el apéndice de la presente Memoria, tabla VIII.2.

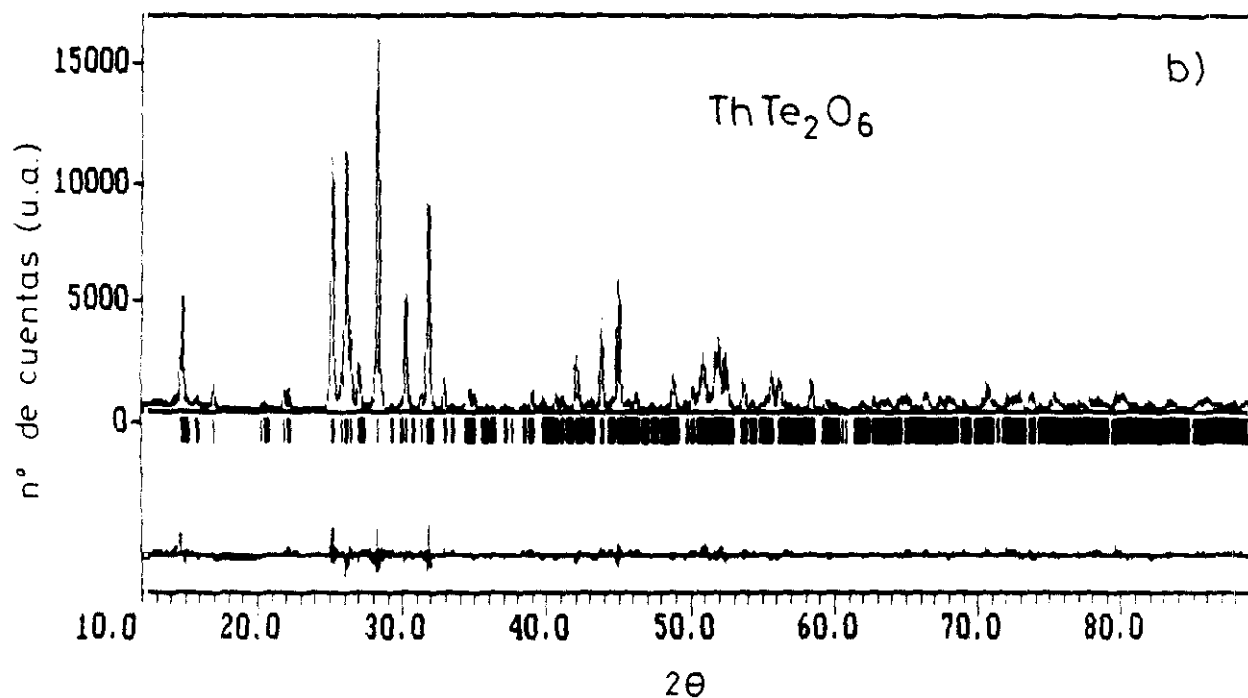
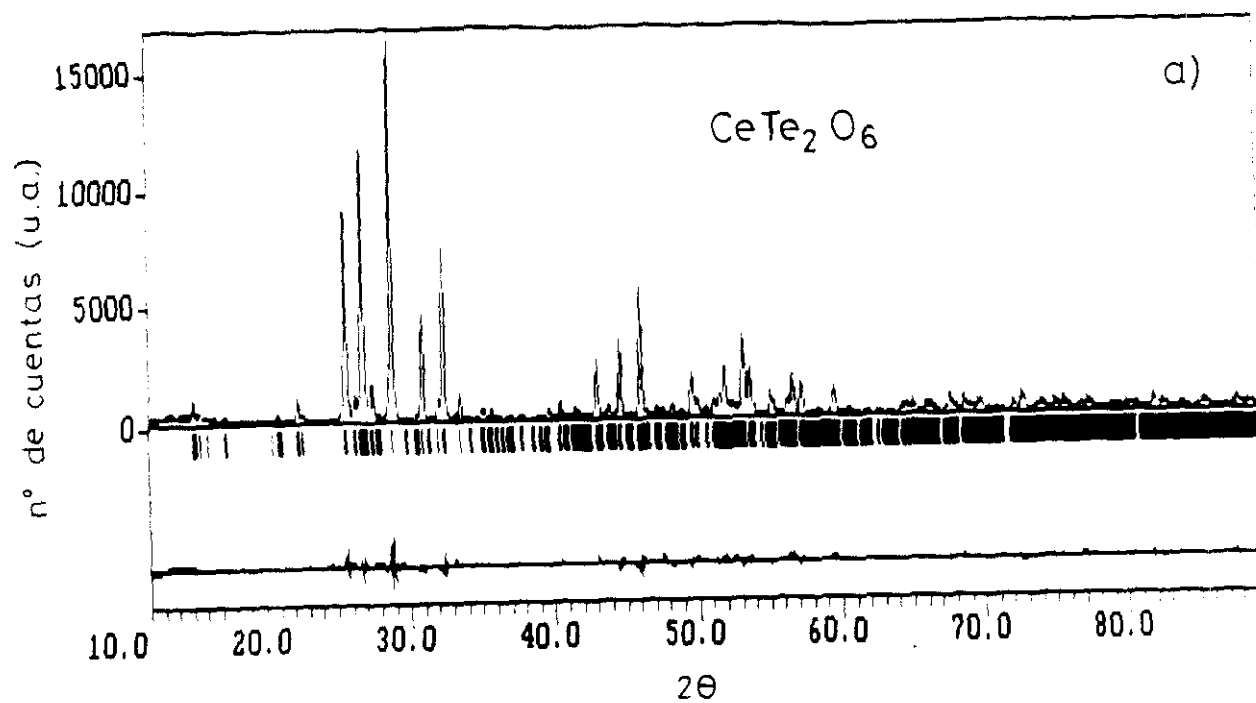


Figura III.2.1. Perfiles de difracción de rayos X de los materiales  
(a)  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  y (b)  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$ .

En las tablas III.2.3 y III.2.4 se muestran las posiciones y las coordenadas atómicas obtenidas en el refinamiento para  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  y  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$ .

Tabla III.2.3.- Coordenadas atómicas de  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$

Atomo	Posición	x	y	z
Ce	4e	0.257(9)	0.089(4)	0.006(8)
Te1	4e	0.238(9)	0.276(4)	0.436(7)
Te2	4e	0.263(9)	-0.075(5)	-0.461(9)
O1	4e	0.139(5)	0.255(5)	0.158(5)
O2	4e	0.422(5)	0.413(4)	0.423(1)
O3	4e	0.067(6)	0.385(3)	0.453(1)
O4	4e	0.154(7)	0.020(9)	-0.306(9)
O5	4e	0.524(7)	-0.101(9)	-0.328(1)
O6	4e	0.185(2)	-0.246(1)	-0.387(6)

Tabla III.2.4.- Coordenadas atómicas de  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$

Atomo	Posición	x	y	z
Th	4e	0.259(8)	0.092(3)	0.010(7)
Te1	4e	0.240(4)	0.281(5)	0.442(1)
Te2	4e	0.261(2)	-0.072(5)	-0.456(1)
O1	4e	0.026(2)	0.206(6)	0.051(2)
O2	4e	0.403(6)	0.402(8)	0.415(4)
O3	4e	0.037(2)	0.404(5)	0.441(3)
O4	4e	0.182(9)	0.017(3)	-0.292(2)
O5	4e	0.555(8)	-0.111(4)	-0.347(2)
O6	4e	0.201(1)	-0.226(2)	-0.379(4)



La obtención de las coordenadas atómicas nos ha permitido calcular el valor de las distancias y ángulos de enlace, tablas III.2.5 y III.2.6.

Tabla III.2.5.- Distancias (Å) y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) para  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$

Ce-O(1)	2.409(6)	Te(1)-O(1)	1.948(7)	Te(2)-O(4)	1.885(7)
Ce-O(2 <sup>11</sup> )	2.489(2)	Te(1)-O(2)	1.996(1)	Te(2)-O(5)	1.802(7)
Ce-O(2 <sup>1</sup> )	2.249(1)	Te(1)-O(3)	1.762(3)	Te(2)-O(6)	2.064(1)
Ce-O(3 <sup>11</sup> )	2.525(2)	Media:	1.90	Media:	1.92
Ce-O(3 <sup>111</sup> )	2.328(5)	Shannon:	1.92	Shannon:	1.92
Ce-O(4)	2.296(2)				
Ce-O(5 <sup>1v</sup> )	2.397(5)				
Ce-O(6 <sup>v</sup> )	2.116(9)				
Media:	2.35				
Shannon:	2.37				
O(1)-Ce-O(2 <sup>11</sup> )	103.18(5)	O(2 <sup>1</sup> )-Ce-O(3 <sup>111</sup> )	154.17(1)		
O(1)-Ce-O(2 <sup>1</sup> )	69.68(7)	O(2 <sup>1</sup> )-Ce-O(4)	74.70(6)		
O(1)-Ce-O(3 <sup>11</sup> )	146.42(1)	O(2 <sup>1</sup> )-Ce-O(5 <sup>1v</sup> )	125.21(7)		
O(1)-Ce-O(3 <sup>111</sup> )	118.20(9)	O(2 <sup>1</sup> )-Ce-O(6 <sup>v</sup> )	101.71(9)		
O(1)-Ce-O(4)	131.62(5)	O(3 <sup>11</sup> )-Ce-O(3 <sup>111</sup> )	70.93(5)		
O(1)-Ce-O(5 <sup>1v</sup> )	73.50(9)	O(3 <sup>11</sup> )-Ce-O(5 <sup>1v</sup> )	76.74(4)		
O(1)-Ce-O(6 <sup>v</sup> )	71.11(6)	O(3 <sup>111</sup> )-Ce-O(6 <sup>v</sup> )	62.26(1)		
O(2 <sup>11</sup> )-Ce-O(2 <sup>1</sup> )	60.23(6)	O(4)-Ce-O(5 <sup>1v</sup> )	154.65(2)		
O(2 <sup>11</sup> )-Ce-O(3 <sup>11</sup> )	62.23(3)	O(4)-Ce-O(6 <sup>v</sup> )	85.62(1)		
O(2 <sup>11</sup> )-Ce-O(4)	85.72(6)	O(5 <sup>1v</sup> )-Ce-O(6 <sup>v</sup> )	103.05(9)		
O(1)-Te(1)-O(2)	93.13(1)	O(4)-Te(2)-O(5)	106.94(5)		
O(1)-Te(1)-O(3)	96.94(4)	O(4)-Te(2)-O(6)	99.09(1)		
O(2)-Te(1)-O(3)	86.95(1)	O(5)-Te(2)-O(6)	91.99(3)		

Nota. código de simetría. i:  $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ ; 11:  $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$   
 111:  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; 1v:  $1-x, -y, -z$ ; v:  $1/2-x, 1/2+y, -1/2-z$ .

Tabla III.2.6.- Distancias (Å) y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) para  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$

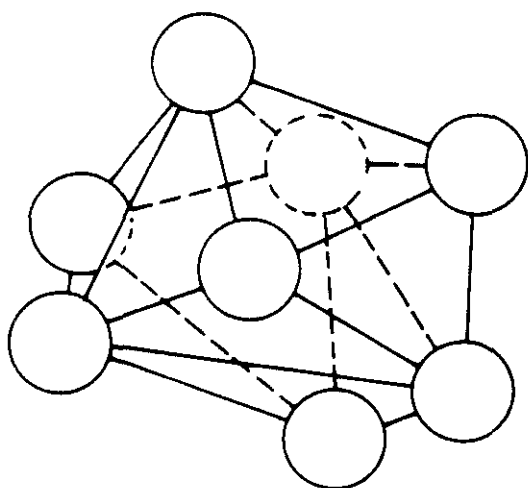
Th-O(1)	2.210(9)	Te(1)-O(1)	1.959(5)	Te(2)-O(4)	1.800(1)
Th-O(2 <sup>11</sup> )	2.574(9)	Te(1)-O(2)	1.845(3)	Te(2)-O(5)	2.069(1)
Th-O(2 <sup>1</sup> )	2.445(1)	Te(1)-O(3)	2.005(5)	Te(2)-O(6)	1.913(5)
Th-O(3 <sup>11</sup> )	2.541(9)	Media:	1.94	Media:	1.93
Th-O(3 <sup>111</sup> )	2.204(4)	Shannon:	1.92	Shannon:	1.92
Th-O(4)	2.306(9)				
Th-O(5 <sup>1v</sup> )	2.462(6)				
Th-O(6 <sup>v</sup> )	2.311(2)				
Media:	2.38				
Shannon:	2.45				
O(1)-Th-O(2 <sup>11</sup> )	91.59(9)	O(2 <sup>1</sup> )-Th-O(3 <sup>111</sup> )	151.03(3)		
O(1)-Th-O(2 <sup>1</sup> )	41.13(4)	O(2 <sup>1</sup> )-Th-O(4)	78.95(7)		
O(1)-Th-O(3 <sup>11</sup> )	153.21(2)	O(2 <sup>1</sup> )-Th-O(5 <sup>1v</sup> )	118.85(1)		
O(1)-Th-O(3 <sup>111</sup> )	143.55(4)	O(2 <sup>1</sup> )-Th-O(6 <sup>v</sup> )	96.47(4)		
O(1)-Th-O(4)	112.26(2)	O(3 <sup>11</sup> )-Th-O(3 <sup>111</sup> )	61.83(1)		
O(1)-Th-O(5 <sup>1v</sup> )	90.32(2)	O(3 <sup>11</sup> )-Th-O(5 <sup>1v</sup> )	79.52(3)		
O(1)-Th-O(6 <sup>v</sup> )	75.53(7)	O(3 <sup>111</sup> )-Th-O(6 <sup>v</sup> )	69.27(4)		
O(2 <sup>11</sup> )-Th-O(2 <sup>1</sup> )	64.91(6)	O(4)-Th-O(5 <sup>1v</sup> )	156.91(2)		
O(2 <sup>11</sup> )-Th-O(3 <sup>11</sup> )	63.79(1)	O(4)-Th-O(6 <sup>v</sup> )	86.28(1)		
O(2 <sup>11</sup> )-Th-O(4)	85.55(6)	O(5 <sup>1v</sup> )-Th-O(6 <sup>v</sup> )	104.76(2)		
O(1)-Te(1)-O(2)	104.86(7)	O(4)-Te(2)-O(5)	110.72(8)		
O(1)-Te(1)-O(3)	91.88(3)	O(4)-Te(2)-O(6)	98.87(2)		
O(2)-Te(1)-O(3)	89.09(4)	O(5)-Te(2)-O(6)	89.07(9)		

Nota. código de simetría. l:  $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ ; 11:  $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$   
111:  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; 1v:  $1-x, -y, -z$ ; v:  $1/2-x, 1/2+y, -1/2-z$ .

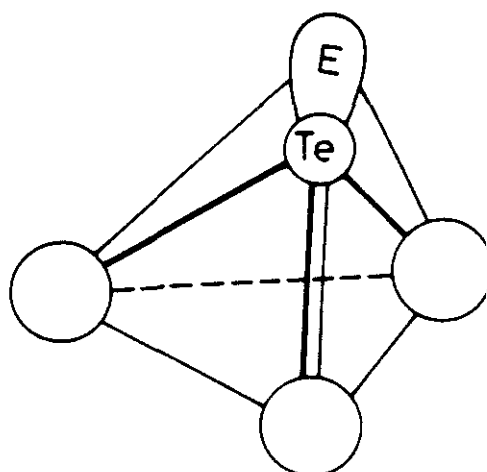
Las distancias Ce-O se encuentran comprendidas entre 2.15 - 2.52 Å y el valor medio 2.35 Å está en buen acuerdo con los encontrados en la bibliografía para otros compuestos de Ce ( $\text{CeOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2.188-2.587 Å) (Lindgren, 1976). Las distancias Th-O varían entre 2.20 - 2.55 Å siendo el valor medio de 2.38 Å, que es algo mayor que el de Ce-O, como era de esperar por los radios iónicos (Shannon, 1976).

Pueden observarse dos átomos de Te cristalográficamente diferentes que designamos como Te1 y Te2. Estos átomos de telurio presentan distancias de enlace en un rango relativamente amplio: comprendidos, para Te1, entre 1.76 a 2.00 Å en el caso de  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  y 1.84 a 2.00 Å en  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$ , y desde 1.80 a 2.06 Å en ambos casos para Te2. Los valores medios de las distancias Te-O están en buen acuerdo con los descritos en varios óxidos de Te(IV); 1.87-2.07 Å en  $\text{Te}_3\text{SeO}_8$  (Pico, 1986) y 1.87-1.88 Å  $\text{Ta}_2\text{Te}_2\text{O}_9$  (Martínez-Carrera, 1987).

Los poliedros de coordinación de los iones  $\text{M}^{4+}$  se pueden describir como prismas trigonales biapicados sobre dos caras rectangulares. Los átomos de Te1 y Te2 tiene coordinación tres, y el par inerte de Te(IV), indicado por E, se orienta hacia el ápice de un tetraedro distorsionado  $\text{TeO}_3\text{E}$  (Figura III.2.2).



(a)  $\text{MO}_8$



(b)  $\text{TeO}_3\text{E}$

Figura III.2.2. - Poliedros de coordinación  $\text{MO}_8$  (a) y  $\text{TeO}_3\text{E}$  (d)

La estructura básica se forma mediante cadenas en zig-zag de poliedros  $\text{MO}_8$  distorsionados, figura III.2.3, que comparten aristas paralelas al eje  $\underline{a}$ . Estas cadenas infinitas de  $[\text{MO}_6]_n^{8n-}$  están enlazadas por átomos de telurio.

Cada poliedro  $\text{MO}_8$  comparte dos aristas "ecuatoriales", definidas por los átomos de oxígeno denominadas como O2-O2 y O3-O3, obteniéndose las cadenas  $[\text{MO}_6]_n^{8n-}$  paralelas al plano (100).

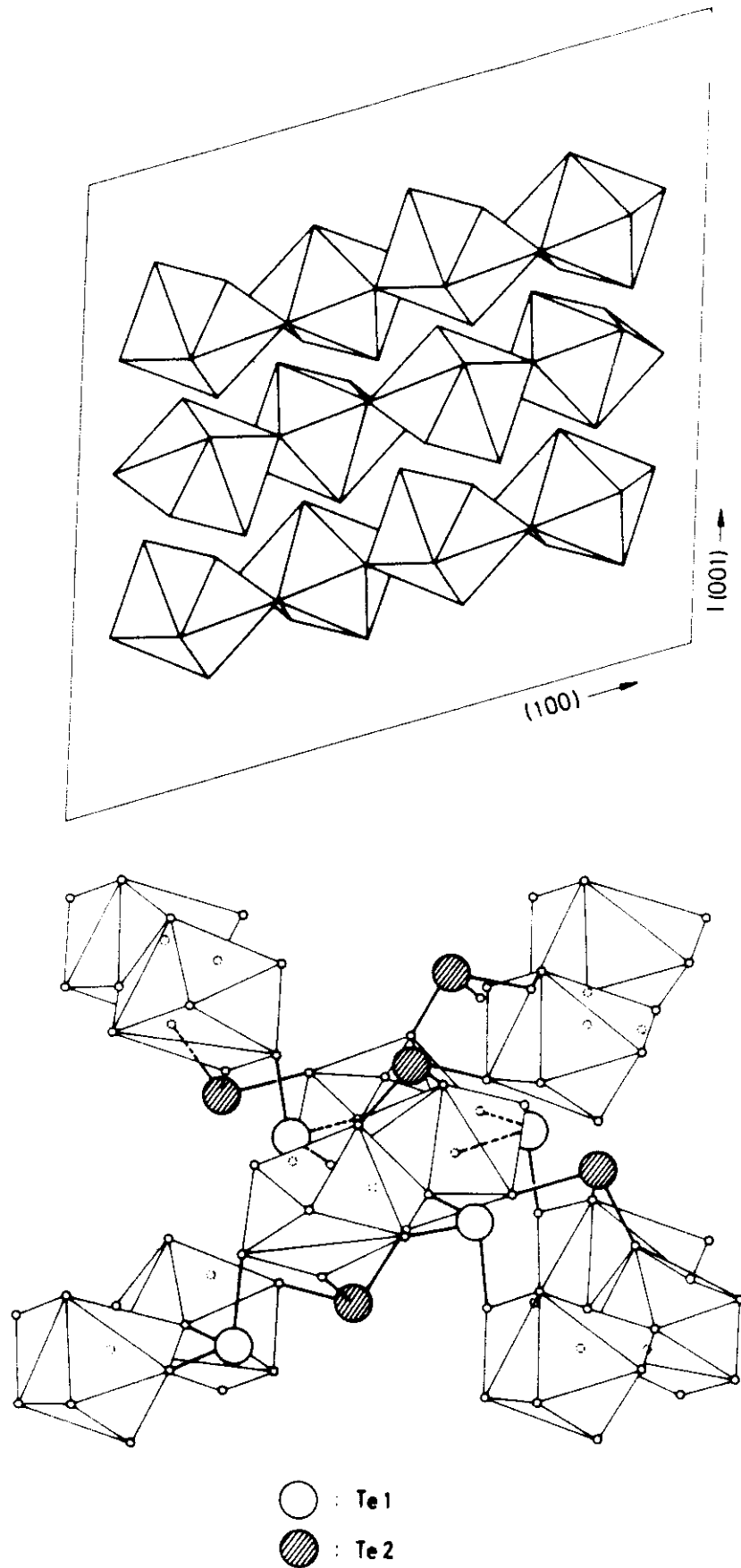


Figura III.2.3.- (a) Cadenas  $MO_8$  paralelas al eje  $a$ . (b) Modelo estructural de  $MTe_2O_6$ .

Las cadenas definidas de poliedros  $MO_8$  se asocian mediante pirámides  $TeO_3$  de la siguiente manera:

- los átomos de Te1 de dichas pirámides comparten una arista (02-03) con una cadena de poliedros  $MO_8$  y un vértice (01) con la otra.
- los átomos Te2 enlazan estas cadenas a través de vértices (04, 05 y 06).

*- Difracción de electrones y microscopía electrónica.*

Los óxidos mixtos de Te(IV) con Ce(IV) y Th(IV) ya habían sido descritos (Botto, 1982), asignándoles una simetría cúbica de parámetro próximo a 21 Å, afirmando que se trataba de una superestructura de la fluorita con un parámetro de  $4a_f$ . Con objeto de resolver la contradicción existente entre sus resultados y los obtenidos por nosotros mediante difracción de rayos X por el método de polvo, se ha realizado un estudio de difracción de electrones y microscopía electrónica del  $CeTe_2O_6$ .

En la figura III.2.4 se presenta el diagrama de difracción de electrones sobre el eje de zona [001]. Este diagrama puede indexarse en base a una simetría monoclinica con parámetros  $a=7.019$ ,  $b=11.043$ ,  $c=7.332$  Å y  $\beta=108.007^\circ$ , no siendo compatible con una simetría cúbica de parámetro  $a=21.6$  Å.

Efectivamente, si este material fuera una superestructura de la fluorita de parámetro  $a=4a_f$ , en el diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona [001] debería apreciarse la superestructura de orden cuatro.

Por otra parte, en la figura III.2.4 se presenta la imagen correspondiente a la difracción ya comentada, sobre la que es factible calcular las distancias entre planos (100) y (010), que corresponde con buena aproximación a lo establecido, en nuestros estudios de los diagramas de rayos X.

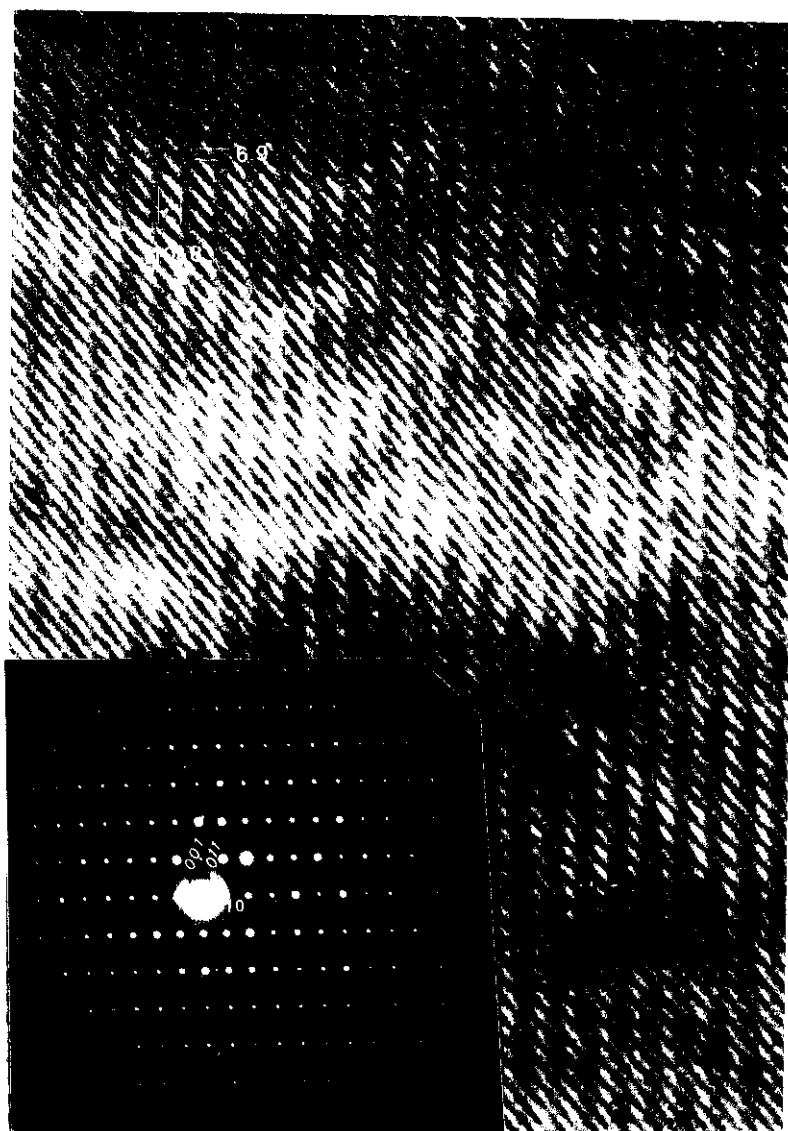


Figura III.2.4. - Diagrama de difracción de electrones de la muestra  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  en el eje de zona [001] y su imagen correspondiente

- Espectroscopia de absorción en el infrarrojo.

La interpretación cualitativa de los espectros de absorción en el infrarrojo de los compuestos  $M\text{Te}_2\text{O}_6$  ( $M=\text{Ce}, \text{Th}$ ) nos ha permitido establecer la presencia de  $\text{Te(IV)}$  en ambos óxidos mixtos (Gaitan, 1987). En la figura III.2.5 se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a los óxidos mixtos  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  y  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$ .

La absorción más intensa se manifiesta entre 500 y 800  $\text{cm}^{-1}$  que podemos atribuir a las vibraciones de tensión  $\text{Te-O}$ . Las vibraciones de  $\text{Te-O}$  de los derivados de  $\text{Te(IV)}$ , formadas por grupos  $\text{TeO}_3$ , se pueden describir considerando simetría puntual  $C_{3v}$  (Arnoudov, 1982). Los enlaces  $\text{Te-O}$  se caracterizan por dos bandas para las vibraciones  $\nu_{\text{TeO}_3}^s$  y  $\nu_{\text{TeO}_3}^d$ . Cuando disminuye la simetría del grupo  $\text{TeO}_3$ , se producen desdoblamientos de las bandas en esta región. Los resultados obtenidos en este trabajo son concordantes con esta descripción, ya que las tres distancias  $\text{Te-O}$  son diferentes y originan poliedros  $\text{TeO}_3$  muy distorsionados.



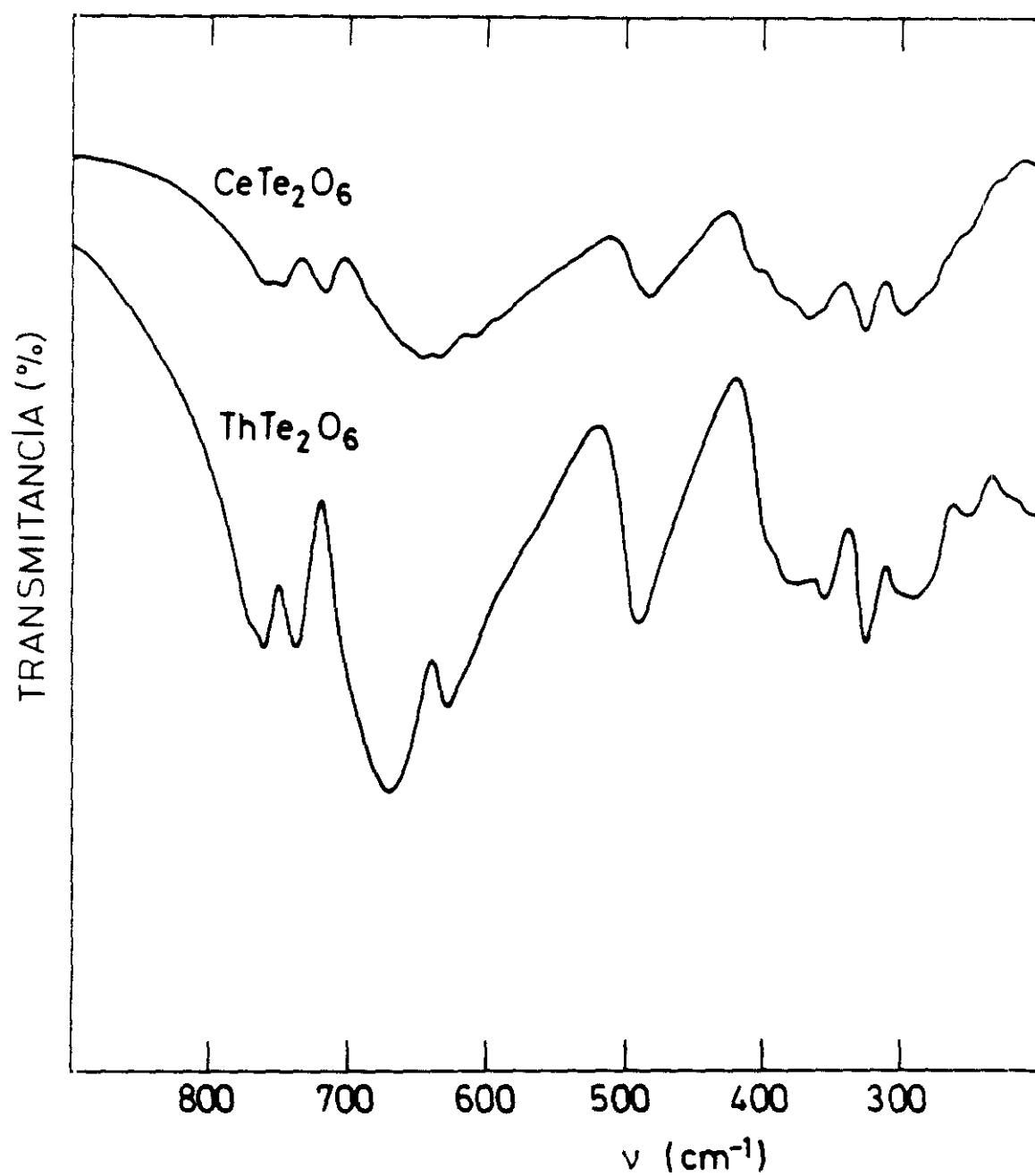


Figura III.2.5.- Espectro de absorción en el infrarrojo de los materiales  $\text{MTe}_2\text{O}_6$ , ( $\text{M}=\text{Ce}, \text{Th}$ ).

#### IV. - OXIDOS MIXTOS DE Te(VI) CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

#### IV.1.- $\text{MLnLiTeO}_6$ (M = Ca, Sr y Ba).

##### IV.1.1.- Síntesis.

La obtención de estos productos,  $\text{MLnLiTeO}_6$  (M = Ca, Sr y Ba), se ha llevado a cabo por reacción en estado sólido a partir de las cantidades estequiométricas de los reactivos comerciales (tabla II.8.1)  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  (M = Ca, Sr y Ba),  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  y el correspondiente  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ).

Los reactivos de partida, se han sometido a un tratamiento térmico inicial de 773 K durante 24 h con objeto de eliminar la materia volátil (óxidos de nitrógeno y agua).

Posteriormente, se llevaron a cabo los tratamientos térmicos que aparecen, junto con el color de las muestras, en las tablas IV.1.1 a IV.1.3, para las series de materiales de Ca, Sr y Ba.

Tabla IV.1.1.- Tratamientos térmicos empleados en la síntesis de  $\text{CaLnLiTeO}_6$

Ln	Temperaturas (K)	Tiempos (h)	Color
La	973	36	blanco
Pr	1073	24	amarillo
	1123	12	
Nd	1073	24	violeta
	1123	48	

Tabla IV.1.2.- Tratamientos térmicos empleados en la síntesis de  
 $\text{SrLnLiTeO}_6$

Ln	Temperaturas (K)	Tiempos (h)	Color
La	1123	12	blanco
	1173	6	
Pr	1123	24	amarillo
	1173	6	
Nd	1173	12	violeta
	1223	6	
Sm	1173	12	blanco
	1223	12	
Eu	1173	12	blanco
	1223	12	
Gd	1173	12	blanco
	1223	24	

Tabla IV.1.3.- Tratamientos térmicos empleados en la síntesis de  
 $\text{BaLnLiTeO}_6$

Ln	Temperaturas (K)	Tiempos (h)	Color
La	1073	24	blanco
	1123	6	
Pr	1073	24	amarillo
	1173	12	
Nd	1073	24	violeta
	1223	12	

Los materiales así obtenidos se presentan en forma de polvo microcristalino bien cristalizados.

#### IV.1.2 Caracterización estructural.

##### - Difracción de rayos X.

Se ha realizado la caracterización estructural, de todos los materiales obtenidos, mediante difracción de rayos X por el método de polvo (López, 1992). Considerando su analogía con otros compuestos análogos con estructura tipo perovskita, la indexación se ha efectuado sobre la base de una simetría monoclinica para los derivados de Ca y Sr y cúbica para los de Ba. En la tablas IV.1.4 a IV.1.6 se indican, a modo de ejemplo para  $\text{CaPrLiTeO}_6$ ,  $\text{SrPrLiTeO}_6$  y  $\text{BaPrLiTeO}_6$ , los índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados, así como las intensidades relativas. Las reflexiones señaladas con asteriscos son las correspondientes a las superestructuras.

Tabla IV.1.4.- Índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{CaPrLiTeO}_6$

h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
0 1 1	4.575	4.566*	66
1 0 $\bar{1}$	4.515]	4.503*	42
1 0 1	4.490]		
1 1 $\bar{1}$	3.526]	3.517*	12
1 1 1	3.514]		
0 2 0	2.823	2.820	35
1 1 $\bar{2}$	2.780]		
1 1 2	2.769]	2.769	100
2 0 0	2.756]		
0 2 1	2.655	2.652*	7
1 2 $\bar{1}$	2.394]	2.390*	18
1 2 1	2.390]		
2 1 $\bar{1}$	2.364]		
0 1 3	2.363]		
1 0 $\bar{3}$	2.358]	2.361*	31
2 1 1	2.357]		
1 0 3	2.348]		
0 2 2	2.287]	2.285	8
2 0 $\bar{2}$	2.257]	2.243	6
2 0 2	2.245]		
1 2 $\bar{2}$	2.115]	2.113*	4
1 2 2	2.110]		
2 1 $\bar{2}$	2.096]	2.100*	4
2 1 2	2.086]		
2 2 0	1.972]	1.971	39
0 0 4	1.952]	1.951	23
2 2 $\bar{1}$	1.914]		
0 2 3	1.913]	1.912*	11
2 2 1	1.910]		
0 3 1	1.830]	1.828	5

Tabla IV.1.4.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{CaPrLiTeO}_6$

$h\ k\ l$	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
1 2 $\bar{3}$	1.810]	1.809*	7
1 2 3	1.805]		
2 1 $\bar{3}$	1.798]		
3 0 $\bar{1}$	1.791]	1.788*	10
2 1 3	1.789]		
3 0 1	1.786]		
1 3 0	1.781]		
2 2 $\bar{2}$	1.763]	1.763	3
2 2 2	1.757]		
1 1 $\bar{4}$	1.752]		
3 1 0	1.747]		
1 1 4	1.746]		
1 3 $\bar{2}$	1.622]	1.619	16
1 3 2	1.619]		
0 2 4	1.605]	1.605	16
3 1 $\bar{2}$	1.598]	1.597	26
2 0 $\bar{4}$	1.597]		
3 1 2	1.591]	1.591	22
2 0 4	1.588]		
2 3 $\bar{1}$	1.525]	1.524*	8
0 3 3	1.525]		
2 3 1	1.525]		
3 2 $\bar{1}$	1.512]		
3 2 1	1.509]	1.505*	8
3 0 $\bar{3}$	1.505]		
0 1 5	1.505]		
1 0 $\bar{5}$	1.504]		
1 0 5	1.500]		
0 4 0	1.412]	1.412	4
2 2 $\bar{4}$	1.390]	1.389	12
2 2 4	1.384]		

Tabla IV.1.4.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{CaPrLiTeO}_6$

h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
4 0 0	1.378	1.374	5
2 3 $\bar{3}$	1.336	1.341*	4
2 3 3	1.332]		
3 2 $\bar{3}$	1.328]	1.332*	5
1 2 $\bar{5}$	1.327]		
1 2 5	1.324]		
2 1 $\bar{5}$	1.324]	1.324*	8
3 2 3	1.322]		
4 1 $\bar{1}$	1.321]		
3 3 2	1.247]	1.247	5
3 3 2	1.244]		
4 2 0	1.238]		
1 1 $\bar{6}$	1.237]	1.237	11
1 1 6	1.234]		
2 4 $\bar{2}$	1.197	1.199	3
2 4 2	1.195	1.193	3
0 4 4	1.144	1.144	4
4 0 $\bar{4}$	1.129	1.129	4
2 3 $\bar{5}$	1.103]		
2 3 5	1.100]		
3 2 $\bar{5}$	1.099]	1.094*	5
1 0 $\bar{7}$	1.094]		
0 1 7	1.094]		
3 2 5	1.094]		
1 1 $\bar{7}$	1.074]		
5 1 $\bar{1}$	1.073]	1.073*	3
1 1 7	1.072]		
5 1 1	1.071]		
4 2 $\bar{2}$	1.048]		
3 1 $\bar{6}$	1.046]	1.044	9
4 2 4	1.043]		



Tabla IV.1.4. - (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de  $\text{CaPrLiTeO}_6$

$h\ k\ l$	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
5 2 1	1.041	1.041*	8
3 1 6	1.041		
4 3 3	1.021		
1 2 $\bar{7}$	1.020	1.018	6
4 1 $\bar{5}$	1.019		
2 1 $\bar{7}$	1.019		
5 2 $\bar{1}$	1.019		
1 2 7	1.018		
4 4 $\bar{1}$	0.979	0.978	4
4 4 1	0.978		

\* Espaciados interplanares calculados a partir de los parámetros  
reticulares

Tabla IV.1.5. - Índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{SrPrLiTeO}_6$

$h\ k\ l$	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
0 1 1	4.574]	4.546*	36
1 0 $\bar{1}$	4.573]		
1 0 1	4.571]		
1 1 0	3.963]	3.941	6
0 0 2	3.956]		
1 1 $\bar{1}$	3.544]		
1 1 1	3.543]	3.528*	3
0 1 2	3.232		
0 2 0	2.803]		
2 0 0	2.801	2.792	100
1 1 $\bar{2}$	2.800]		
1 1 2	2.799]		
0 2 1	2.642	2.639*	3
1 2 $\bar{1}$	2.390]		
1 2 1	2.390		
2 1 $\bar{1}$	2.389	2.381*	19
2 1 1	2.388		
0 1 3	2.386		
1 0 $\bar{3}$	2.386	2.275	8
1 0 3	2.386]		
0 2 2	2.287]		
2 0 $\bar{2}$	2.286	2.128*	2
2 0 2	2.286]		
1 2 $\bar{2}$	2.118]		
1 2 2	2.117	2.128*	2
2 1 $\bar{2}$	2.117		
2 1 2	2.117]		

Tabla IV.1.5.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{SrPrLiTeO}_6$

h k l	$d_c^*$	$d_o$	I/I <sub>o</sub>
2 2 0	1.981]	1.976	25
0 0 4	1.978]		
2 2 $\bar{1}$	1.922]	1.918*	3
2 2 1	1.922]		
0 2 3	1.921]		
0 3 1	1.819]		
3 0 $\bar{1}$	1.818]	1.813*	8
3 0 1	1.817]		
1 2 $\bar{3}$	1.817]		
1 2 3	1.817]		
2 1 $\bar{3}$	1.816]		
2 1 3	1.818]		
1 3 0	1.773]	1.768	3
2 2 $\bar{2}$	1.772]		
2 2 2	1.771]		
1 1 $\bar{4}$	1.770]		
1 1 4	1.769]		
1 3 $\bar{2}$	1.618]	1.614	33
1 3 2	1.618]		
3 1 $\bar{2}$	1.617]		
3 1 2	1.617]		
0 2 4	1.616]		
2 0 $\bar{4}$	1.616]		
2 0 4	1.615]	1.549	2
2 3 0	1.555]		
3 2 0	1.554]		

Tabla IV.1.5.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{SrPrLiTeO}_6$ .

$h\ k\ l$	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
2 3 $\bar{1}$	1.525]		
2 3 1	1.525]		
3 2 $\bar{1}$	1.525]		
3 2 1	1.525]	1.522*	6
0 3 3	1.525]		
3 0 $\bar{3}$	1.524]		
3 0 3	1.524]		
1 0 $\bar{5}$	1.523]		
0 1 5	1.523]	1.519*	6
1 0 5	1.522]		
0 4 0	1.402]		
4 0 0	1.401]		
2 2 $\bar{4}$	1.400]	1.398	14
2 2 4	1.399]		
2 3 $\bar{3}$	1.339]		
4 1 $\bar{1}$	1.339]		
4 1 1	1.339]		
2 3 3	1.339]		
3 2 $\bar{3}$	1.339]		
3 2 3	1.339]	1.337*	7
1 2 $\bar{5}$	1.338]		
2 1 $\bar{5}$	1.338]		
1 2 5	1.338]		
2 1 5	1.338]		
3 1 $\bar{4}$	1.319]		
3 1 4	1.319]	1.319	2
0 0 6	1.318]		
3 3 $\bar{1}$	1.303]		
3 3 1	1.303]	1.303*	2

Tabla IV.1.5.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{SrPrLiTeO}_6$

h k l	$d_c^*$	$d_0$	$I/I_0$
4 2 0	1.253]		
3 3 2	1.253]		
3 3 $\bar{2}$	1.253]	1.252	9
1 1 $\bar{6}$	1.251]		
1 1 6	1.251]		
0 3 $\bar{5}$	1.208]		
0 3 5	1.208]	1.206	4
3 0 $\bar{5}$	1.207]		
3 0 5	1.207]		
0 4 4	1.144]		
4 0 $\bar{4}$	1.143]	1.142	5
4 0 4	1.143]		
2 3 $\bar{5}$	1.109]		
3 2 $\bar{5}$	1.109]		
2 3 5	1.109]		
3 2 5	1.109]	1.108*	3
1 0 $\bar{7}$	1.108]		
0 1 7	1.108]		
1 0 7	1.108]		
1 5 $\bar{1}$	1.089]		
1 5 1	1.089]		
5 1 $\bar{1}$	1.088]	1.088*	2
5 1 1	1.088]		
1 1 $\bar{7}$	1.087]		
1 1 7	1.087]		
4 2 $\bar{4}$	1.058]		
4 2 4	1.058]		
1 3 $\bar{6}$	1.058]	1.058	12
1 3 6	1.058]		
3 1 $\bar{6}$	1.058]		
3 1 6	1.058]		

Tabla IV.1.5.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{SrPrLiTeO}_6$ .

h k l	$d_c^*$	$d_0$	$I/I_0$
5 2 1	1.031	1.043	4
4 3 3	1.031		
5 0 $\bar{3}$	1.031		
1 4 $\bar{5}$	1.031		
1 4 5	1.031		
5 0 3	1.031		
4 1 $\bar{5}$	1.031		
4 1 5	1.031		
1 2 $\bar{7}$	1.030		
2 1 $\bar{7}$	1.030		
1 2 7	1.030	0.934	6
2 1 7	1.030		
0 6 0	0.934		
3 5 $\bar{2}$	0.934		
3 5 2	0.934		
5 3 $\bar{2}$	0.934		
5 3 2	0.934		
6 0 0	0.934		

\* Espaciados interplanares calculados a partir de los parámetros  
reticulares.

Tabla IV.1.6.- Índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de BaPrLiTeO<sub>6</sub>

h k l	$d_c^*$	$d_o$	I/I <sub>o</sub>
1 1 1	4.635	4.627*	26
2 0 0	4.014	4.009	11
2 2 0	2.838	2.835	100
3 1 1	2.421	2.420*	14
2 2 2	2.318	2.317	14
4 0 0	2.007	2.005	33
3 3 1	1.842	1.841*	5
4 2 0	1.795	1.794	4
4 2 2	1.639	1.638	34
5 1 1	1.545	1.544*	5
4 4 0	1.419	1.419	13
5 3 1	1.357	1.357*	4
6 0 0	1.338	1.338	2
6 2 0	1.269	1.269	12
5 3 3	1.224	1.224*	1
6 2 2	1.210	1.210	3
4 4 4	1.159	1.159	4
7 1 1	1.124	1.124*	1
6 4 0	1.113	1.113	1
6 4 2	1.073	1.073	13
7 3 1	1.045	1.045*	2
8 0 0	1.004	1.003	2
8 2 0	0.974	0.974	1
8 2 2	0.946	0.946	6
7 5 1	0.927	0.927	1

\* Espaciados interplanares calculados a partir de los parámetros reticulares.

Se ha llevado a cabo la determinación estructural por el método de Rietveld para todos los miembros de las series de los compuestos obtenidos. En las figuras IV.1.1 a IV.1.3 se presentan los perfiles de difracción de  $\text{CaPrLiTeO}_6$ ,  $\text{SrPrLiTeO}_6$  y  $\text{BaPrLiTeO}_6$ , respectivamente.

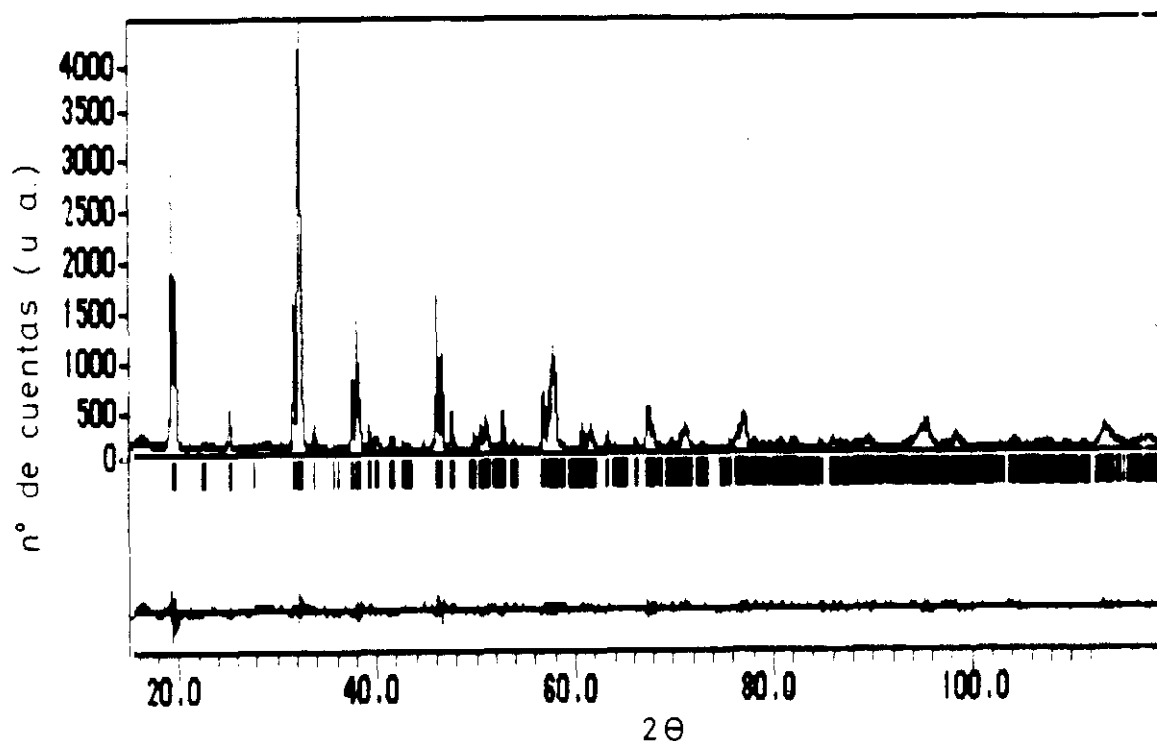


Figura IV.1.1.- Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{CaPrLiTeO}_6$

Tabla IV.1.7.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{CaPrLiTeO}_6$ .

a(Å)	5.512(2)	Z	2
b(Å)	5.646(2)	$R_p$	16.8
c(Å)	7.806(2)	$R_{wp}$	17.7
$\beta(^{\circ})$	90.3(3)	$R_B$	4.85
G.E.	$P2_1/n$ (No. 14)	$\chi^2$	1.93
Limite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119 $^{\circ}$		



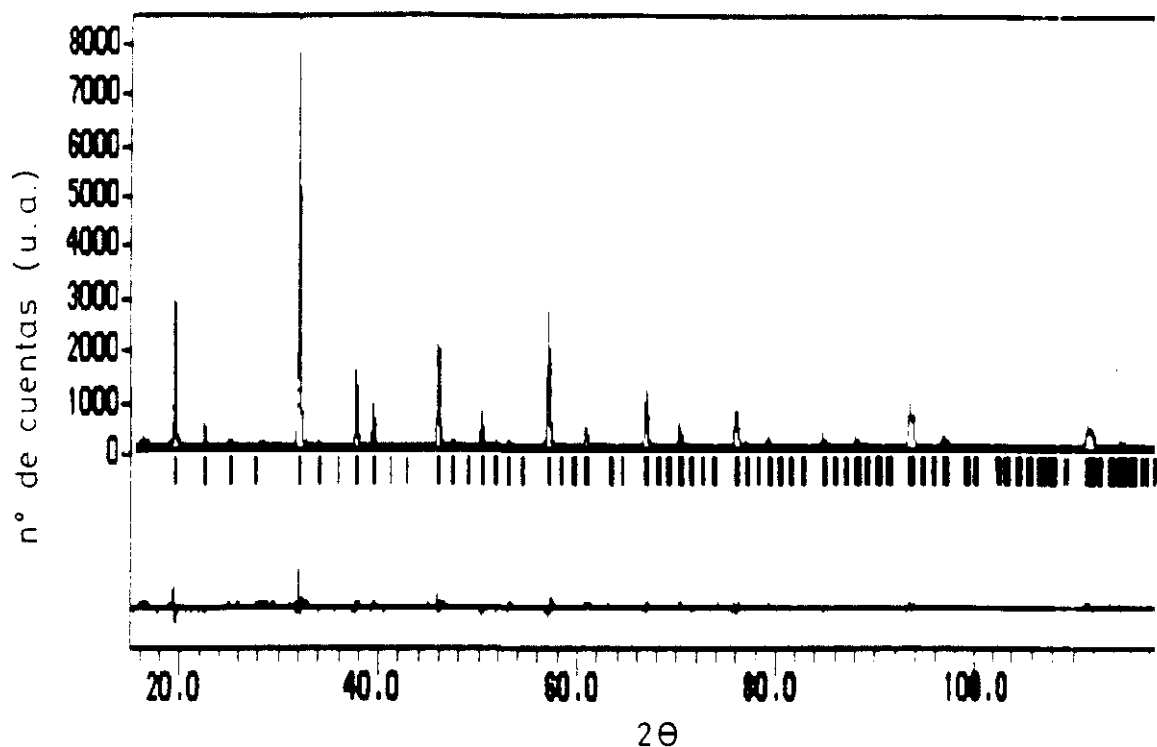


Figura IV.1.2.- Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{SrPrLiTeO}_6$

Tabla IV.1.8.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{SrPrLiTeO}_6$ .

$a(\text{\AA})$	5.598(7)	$Z$	2
$b(\text{\AA})$	5.594(6)	$R_p$	20.3
$c(\text{\AA})$	7.929(7)	$R_{wp}$	18.7
$\beta(^{\circ})$	90.1(1)	$R_B$	6.01
G.E.	$P2_1/n$ (No. 14)	$\chi^2$	2.43
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119 $^{\circ}$		

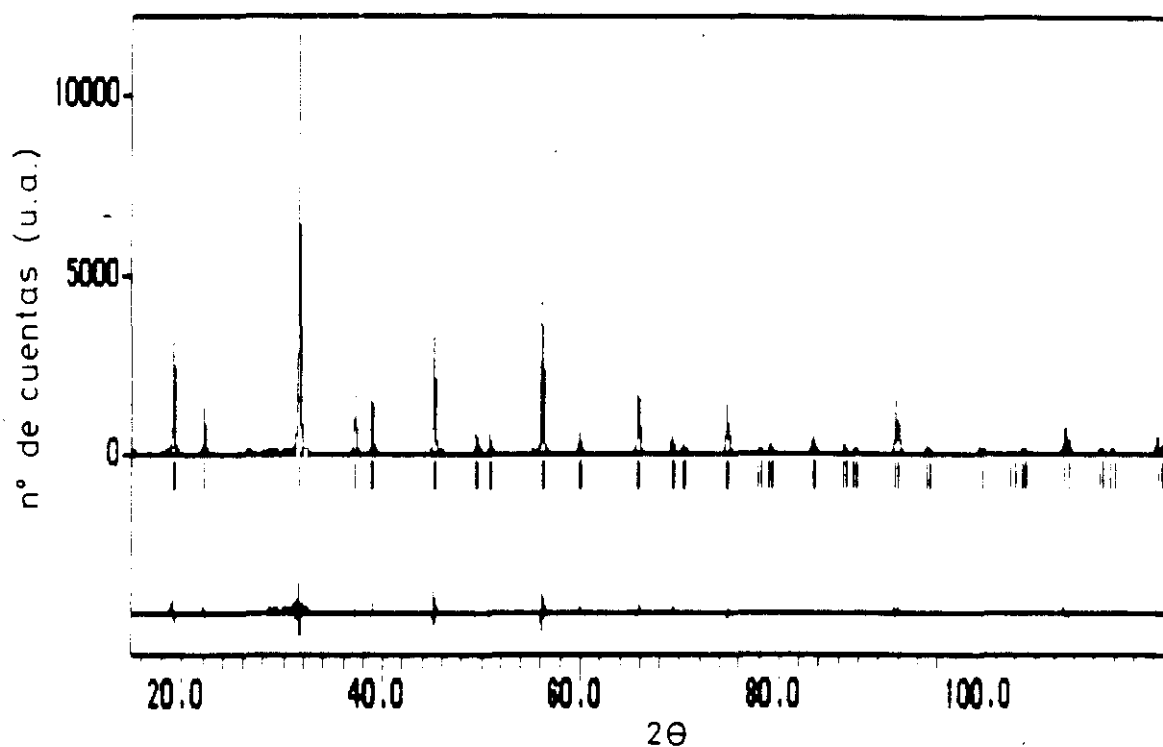


Figura IV.1.3.- Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{BaPrLiTeO}_6$

Tabla IV.1.9.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{BaPrLiTeO}_6$ .

$a(\text{\AA})$	8.028(2)
G.E.	$Fm\bar{3}m$ (No. 225)
Z	4
$R_p$	14.5
$R_{wp}$	20.7
$R_B^2$	4.25
$\chi^2$	5.15
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119°

En las tablas IV.1.7 a IV.1.9 se indican los parámetros de celdilla, grupo espacial e índices de acuerdo obtenidos en el refinamiento. Puede observarse muy buen ajuste con el modelo estructural propuesto.

En las tablas IV.1.10 a la IV.1.12 se recogen las posiciones atómicas y el valor de las correspondientes coordenadas fraccionarias.

Tabla IV.1.10.- Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de  $\text{CaPrLiTeO}_6$

átomo	posición	x	y	z
Ca/Pr	4e	0.508(7)	0.548(3)	0.249(4)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Te	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.192(3)	0.213(3)	-0.045(2)
O(2)	4e	0.291(3)	0.694(3)	-0.034(3)
O(3)	4e	0.399(3)	0.971(2)	0.255(2)

Tabla IV.1.11.- Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de  $\text{SrPrLiTeO}_6$

átomo	posición	x	y	z
Sr/Pr	4e	0.504(2)	0.526(5)	0.249(1)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Te	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.266(1)	0.285(1)	0.048(8)
O(2)	4e	0.331(1)	0.721(9)	0.010(8)
O(3)	4e	0.429(1)	0.988(5)	0.281(6)

Tabla IV.1.12- Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de BaPrLiTeO<sub>6</sub>

átomo	posición	x	y	z
Ba/Pr	8c	0.25	0.25	0.25
Li	4a	0.0	0.0	0.0
Te	4b	0.5	0.5	0.5
O	24e	0.254(2)	0.0	0.0

A partir de las coordenadas atómicas así calculadas se han determinado las distancias de enlace que se muestran en las tablas IV.1.13 a IV.1.15. Es importante señalar que, a pesar de obtener unos resultados aceptables de los factores de acuerdo, la información estructural no es muy precisa en lo referente a las distancias interatómicas (Li-O = 2.14 Å) debido al pequeño factor de difusión del Li y del O, sensiblemente menores a las sumas de radios (Shannon, 1976).

Tabla IV.1.13.- Distancias de enlace de CaPrLiTeO<sub>6</sub> en Å

Ca/Pr-O(1)	2.732(3)	Ca/Pr-O(2)	2.643(5)	Ca/Pr-O(3)	2.459(6)
	2.398(6)		2.713(2)		2.293(7)
	2.664(1)		2.436(1)		
Media:	2.542				
Shannon:	2.523				
Li-O(1)	2.106(5)	(x2)	Te-O(1)	1.970(2)	(x2)
Li-O(2)	2.091(5)	(x2)	Te-O(2)	1.963(8)	(x2)
Li-O(3)	2.078(8)	(x2)	Te-O(3)	1.992(3)	(x2)
Media:	2.092		Media:	1.975	
Shannon:	2.14		Shannon:	1.96	

Tabla IV.1.14. - Distancias de enlace de  $\text{SrPrLiTeO}_6$  en Å

Sr/Pr-O(1)	2.627(4)	Sr/Pr-O(2)	2.782(1)	Sr/Pr-O(3)	2.632(1)
	2.350(4)		2.685(9)		2.515(1)
	2.937(1)		2.702(8)		
Media:	2.654				
Shannon:	2.593				
Li-O(1)	2.207(4)	(x2)	Te-O(1)	1.899(6)	(x2)
Li-O(2)	1.990(2)	(x2)	Te-O(2)	1.992(2)	(x2)
Li-O(3)	1.892(9)	(x2)	Te-O(3)	2.119(3)	(x2)
Media:	2.029		Media:	2.003	
Shannon:	2.14		Shannon:	1.96	

Tabla IV.1.15. - Distancias de enlace de  $\text{BaPrLiTeO}_6$  en Å

Ba/Pr - O	2.838(7) (x12)	Shannon:	2.85
Li - O	2.043(3) (x6)		2.14
Te - O	1.971(1) (x6)		1.96

Los resultados obtenidos, mediante difracción de rayos X, para los restantes miembros de las series se encuentran recogidos en el Apéndice de la presente Memoria.

Los datos previos indicados nos permiten establecer que todos estos materiales presentan estructura tipo perovskita distorsionada.

En la tabla IV.1.16 se recogen los parámetros de celda y el volumen de los derivados de la serie  $\text{BaLnLiTeO}_6$ .

Tabla IV.1.16.- Parámetros y volumen de celdilla de  $\text{BaLnLiTeO}_6$

Ln	a(Å)	v(Å <sup>3</sup> )
La	8.036(2)	518.9
Pr	8.028(1)	517.5
Nd	8.026(2)	517.1

Todos ellos presentan simetría cúbica, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (No. 225), y de parámetro doble al de la perovskita ideal, ( $a=2a_0$ ) ya que, como indicamos en la tabla IV.1.6, en su diagrama de difracción aparecen las líneas de superestructura (señaladas con \*). Este hecho puede justificarse por la existencia de un ordenamiento de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Te}^{6+}$ , en la subred B de  $\text{ABO}_3$ .

Por otra parte, la variación del volumen de celdilla disminuye, como era de esperar, al pasar del La a Nd. Sin embargo, esta disminución es menos acusada que si tuviéramos solamente  $\text{Ln}^{3+}$ , puesto que entre el ión  $\text{Ba}^{2+}$  y el  $\text{Ln}^{3+}$  existe una diferencia acusada de tamaño (1.61 y 1.36 Å, respectivamente) lo que origina una menor contribución al radio medio; estos iones se distribuyen al azar en la subred A de este tipo estructural.

Los materiales  $\text{SrLnLiTeO}_6$  y  $\text{CaLnLiTeO}_6$  presentan simetría monoclinica, grupo espacial  $P2_1/n$  (No. 14). En las tablas IV.1.4 y IV.1.5 hemos señalado con asteriscos las líneas correspondientes a la aparición de una superestructura, lo que justifica la transformación de la simetría cúbica obtenida para  $\text{BaLnLiTeO}_6$  y la monoclinica para los derivados de Ca y Sr.

En las tablas IV.1.17 y IV.18 se presentan los parámetros reticulares y el volumen de celdilla. En ellas puede observarse cómo disminuye el volumen de celda al avanzar en la serie de elementos lantánidos.

Tabla IV.1.17. - Parámetros y volumen de celdilla de  $\text{SrLnLiTeO}_6$

Ln	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )
La	5.595(3)	5.629(3)	7.931(5)	90.05(1)	249.9
Pr	5.598(7)	5.594(6)	7.929(7)	90.1(1)	248.4
Nd	5.604(2)	5.592(1)	7.908(2)	90.1(3)	247.8
Sm	5.564(3)	5.640(3)	7.871(4)	90.1(6)	247.0
Eu	5.562(3)	5.643(3)	7.860(5)	90.1(8)	246.3
Gd	5.539(3)	5.660(3)	7.851(5)	90.2(5)	246.2

Tabla IV.1.18. - Parámetros y volumen de celdilla de  $\text{CaLnLiTeO}_6$

Ln	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )
La	5.555(9)	5.612(3)	7.868(2)	90.03(3)	245.3
Pr	5.512(2)	5.646(2)	7.806(2)	90.3(3)	242.9
Nd	5.490(3)	5.647(1)	7.784(3)	90.4(1)	241.3

La estructura tipo perovskita que presentan estos compuestos podemos considerarla derivada del tipo  $\text{LuFeO}_3$  (Marezio, 1970). Este material presenta simetría ortorrómbica, grupo espacial *Pnma* (No. 62) y parámetros reticulares relacionados con la perovskita ideal:

$$a \approx c \approx \sqrt{2} a_0$$

$$b \approx 2 a_0$$

La distorsión cúbica a ortorrómbica en un sistema  $ABO_3$ , tipo perovskita, generalmente se produce cuando el radio del ión A no presenta el tamaño adecuado para adoptar una coordinación 12; este hecho origina que se produzcan giros en los octaedros  $BO_6$  en las direcciones  $[001]$  y  $[110]$  de la estructura aristotipo, reduciéndose hasta 8 la coordinación de A (Megaw, 1972).

En el caso de las perovskitas que nos ocupan, un sólo tipo de iones ( $Lu^{3+}$  en el prototipo considerado) se sustituye por dos iones (un ión  $M^{2+}$  alcalinotérreo, Sr o Ca y por un ión  $Ln^{3+}$ ) distribuidos al azar en dichas posiciones. Por otra parte, también en la subred B hemos sustituido un único ion ( $Fe^{3+}$ ) por otros dos ( $Li^+$  y  $Te^{6+}$ ); sin embargo, entre  $Li^+$  y  $Te^{6+}$  la gran diferencia de carga condiciona que la distribución no sea al azar, como ocurre en la subred A, sino que se realiza ordenadamente. Este ordenamiento origina, además, que la simetría de nuestros materiales sea monoclinica, en lugar de ortorrómbica, con un ángulo  $\beta$  muy próximo a  $90^\circ$ .

Los resultados anteriores nos permiten describir la estructura de estos compuestos como constituida por octaedros  $LiO_6$  y  $TeO_6$  que comparten todos sus vértices, figura IV.1.4, estando cada octaedro  $LiO_6$  rodeado de seis octaedros  $TeO_6$ , y viceversa.

En el caso de los derivados de  $BaLnLiTeO_6$ , figura IV.1.4 (a), los iones  $Ba^{2+}$  y  $Ln^{3+}$  se encuentran en intersticios de coordinación 12 distribuidos al azar, y los iones  $Li^+$  y  $Te^{6+}$  están ordenados ( $a \approx 2 a_0$ ).

En la figura IV.1.4 (b), se puede observar el modelo estructural del derivado de Ca, isoestructural con el de Sr. Como en estos materiales los iones que forman la subred A son pequeños, su coordinación disminuye de 12 a 8, originando una inclinación de los octaedros en las direcciones anteriormente comentadas.



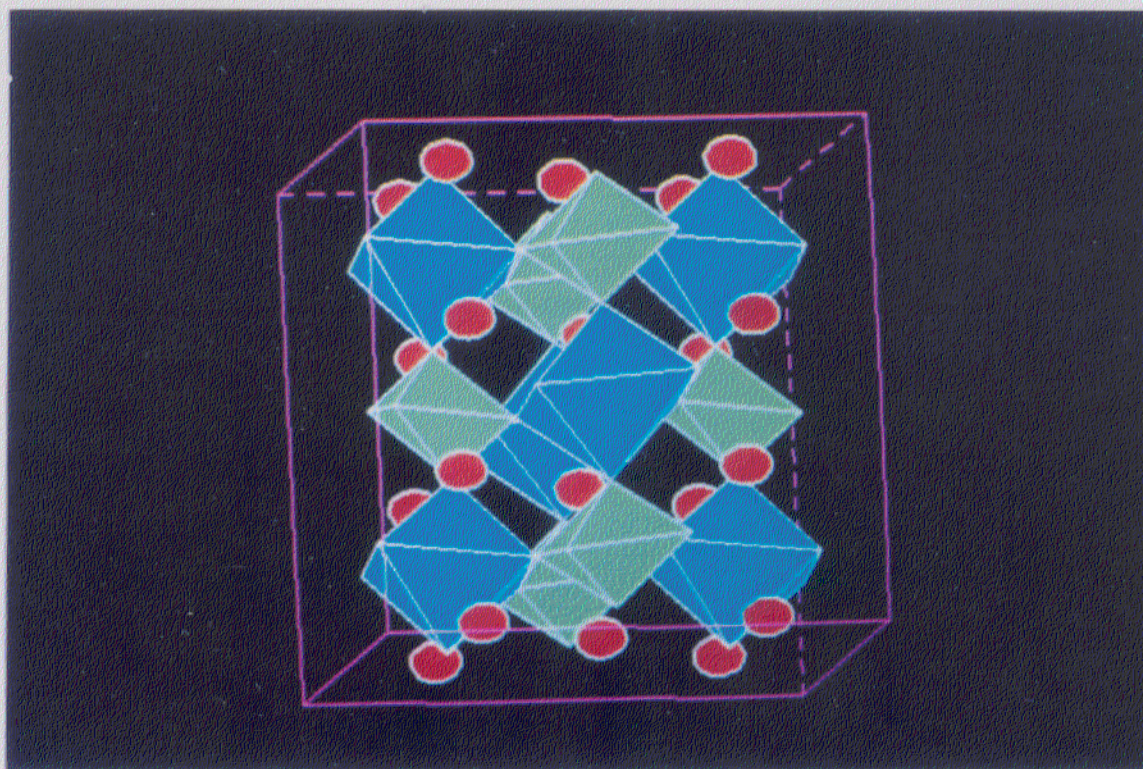
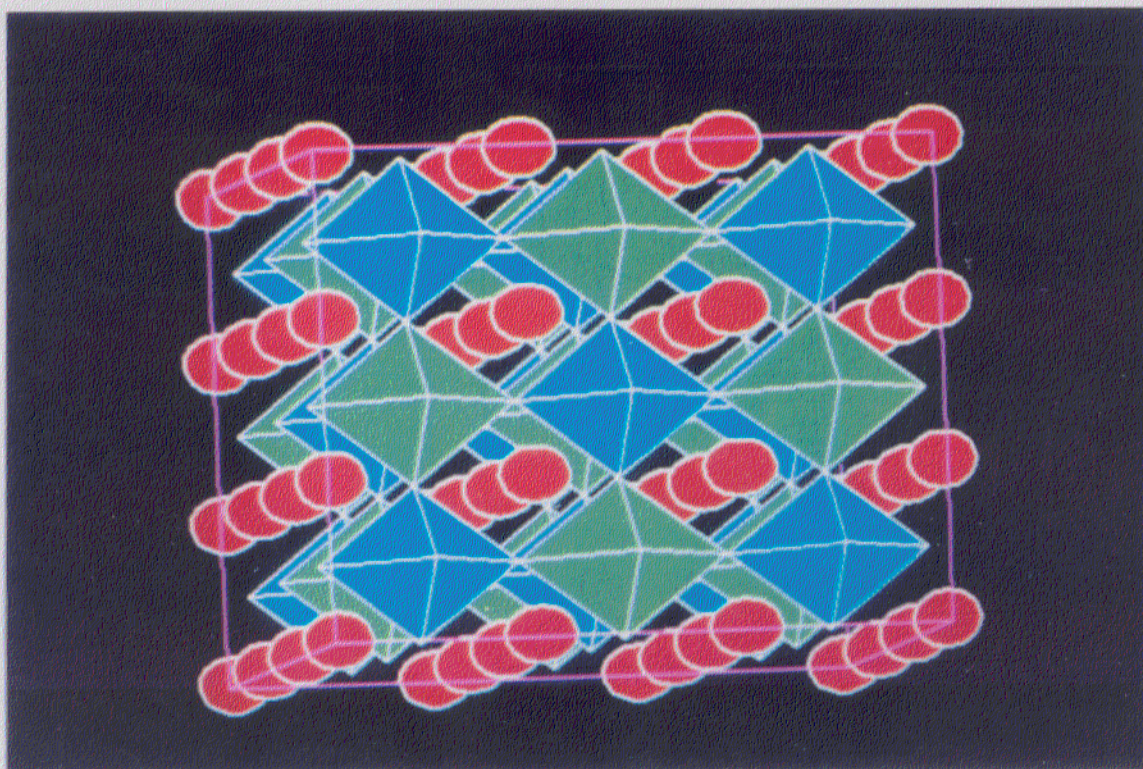


Figura IV.1.4.- Modelo estructural de (a)  $\text{BaPrLiTeO}_6$  y  
 (b)  $\text{CaPrLiTeO}_6$ .  $\text{LiO}_6$ : poliedros azules.  $\text{TeO}_6$ : poliedros verdes.  
 $\text{M/Pr}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ): bolas rojas.



Hemos determinado los ángulos de inclinación (tabla IV.1.19) a partir de las coordenadas atómicas, mediante las siguientes expresiones (Groen, 1986):

$$w(B) = 1/2 \arctan \{ [x(02)-x(01)]*a/((y(02)-y(01))*b) \} + \\ + 1/2 \arctan \{ (1-y(01)-y(02))*b/((x(01)+x(02))*a) \}$$

$$w(B') = 1/2 \arctan \{ [x(02)-x(01)]*a/((1+y(01)-y(02))*b) \} + \\ + 1/2 \arctan \{ (1-y(02)-y(01))*b/((1-x(02)-x(01))*a) \}$$

$$j(B) = \arctan \{ [(((1/2-x(03))*a)^2 + ((1-y(03))*b)^2)^{1/2}/ \\ (z(03)*c) \}$$

$$j(B') = \arctan \{ [(((1/2-x(03))*a)^2 + ((1-y(03))*b)^2)^{1/2}/ \\ (1/2-z(03))*c \}$$

Tabla IV.1.19.- Angulos de inclinación (°) de los octaedros calculados a partir de las coordenadas atómicas.

Compuesto	w(Li)	w(Te)	j(Li)	j(Te)
SrLaLiTeO <sub>6</sub>	3.2	4.2	2.7	2.7
SrPrLiTeO <sub>6</sub>	3.9	2.9	10.2	13.2
SrSmLiTeO <sub>6</sub>	9.1	9.5	12.3	12.1
SrEuLiTeO <sub>6</sub>	11.2	10.4	13.1	12.9
SrGdLiTeO <sub>6</sub>	10.1	9.9	12.9	13.1
CaLaLiTeO <sub>6</sub>	8.8	8.4	14.9	14.2
CaPrLiTeO <sub>6</sub>	11.2	10.5	16.2	16.8
CaNdLiTeO <sub>6</sub>	9.3	8.8	15.8	15.8

Se observa una tendencia general hacia el aumento de los valores de w y j conforme disminuye el tamaño de los iones A, tanto al variar el lantánido como el alcalino-térreo. No obstante, la anomalía más acusada se registra en CaPrLiTeO<sub>6</sub>.

- Difracción de electrones y microscopía electrónica.

Se ha realizado el estudio microestructural mediante difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución de los materiales  $\text{MLnLiTeO}_6$ . En algunos casos los buenos resultados obtenidos mediante difracción de rayos X -debido a que las reflexiones de superestructura son muy débiles o solapan- deben confirmarse mediante estas técnicas.

En la figura IV.1.5 se presenta el diagrama de difracción de electrones de  $\text{BaNdLiTeO}_6$ , indexado en base a una simetría cúbica de parámetro  $a = 8.026 \text{ \AA}$ . En la figura IV.1.6 se muestra el diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona  $[100]$  así como su correspondiente imagen. En ella se puede observar que se trata de un material ordenado.

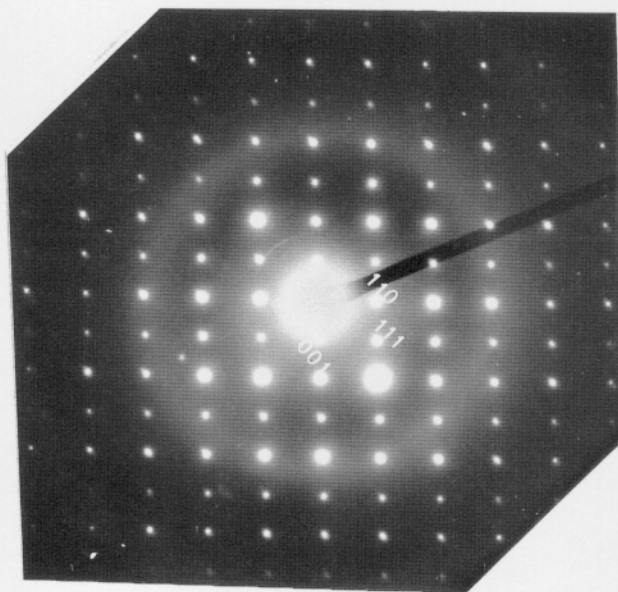


Figura IV.1.5.- Difracción de electrones de  $\text{BaNdLiTeO}_6$ .  
Eje de zona  $[\bar{1} 1 0]$

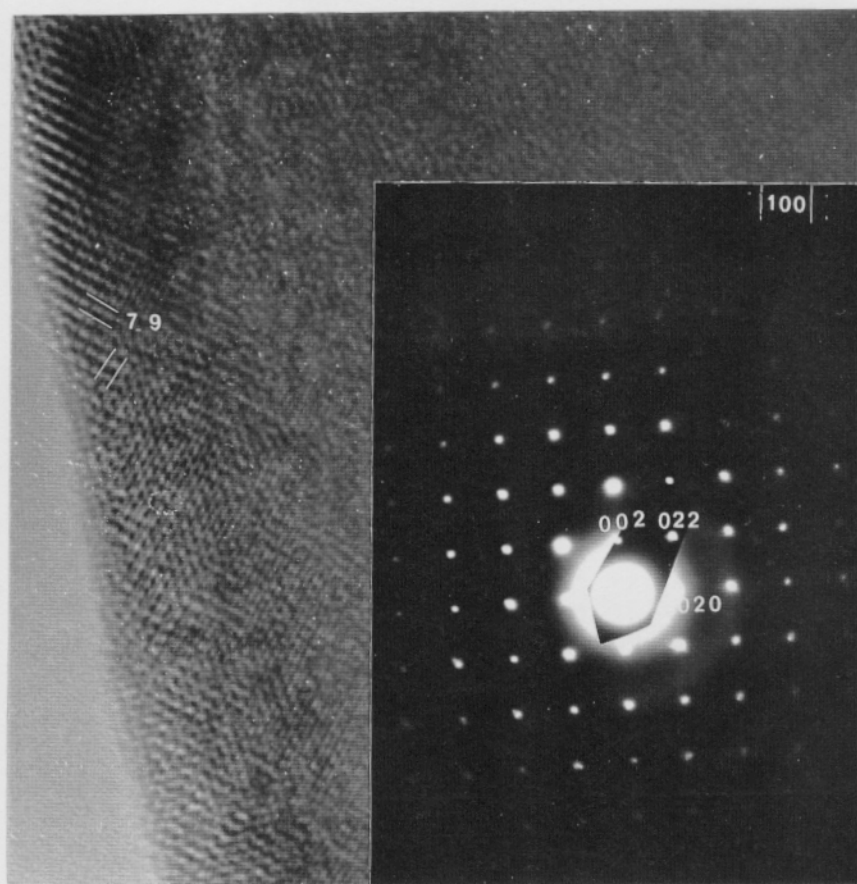


Figura IV.1.6.- Difracción de electrones de BaNdLiTeO<sub>6</sub> .  
Eje de zona [1 0 0] y su correspondiente imagen

En la figura IV.1.7 se indica el diagrama de difracción de electrones del material  $\text{SrPrLiTeO}_6$ , a lo largo del eje de zona  $[001]_c$  de la perovskita cúbica ideal. En principio, ésta puede ser indexada en base a una simetría cúbica de parámetro doble ( $a=2a_0$ ) (Gonzalez-Calbet, 1982). Sin embargo, en la imagen correspondiente, hemos podido determinar tres dominios; en dos de ellos hemos calculado distancias de 8.02 Å, pero en direcciones diferentes (marcadas como A y B en la figura IV.1.7). En el dominio A a lo largo de la dirección  $[100]_c$ , y en el dominio B en la dirección  $[010]_c$  de la cúbica. En el tercer dominio, marcado como C, se observan espaciados de 5.6 x 5.6 Å los cuales corresponden a  $\sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}a_0$ . Por lo tanto, el diagrama de difracción representado en la figura IV.1.7, lo podemos considerar como la suma de los tres dominios. Las difracciones correspondientes a cada uno de estos tres dominios se representan en la figura IV.1.8.

El diagrama de difracción de electrones, figura IV.1.9, correspondiente al material  $\text{SrLaLiTeO}_6$  se ha indexado en base a una simetría monoclinica y de parámetros  $a = 5.512$ ,  $b = 5.646$  y  $c = 7.806$  Å y  $\beta = 90.3^\circ$ .

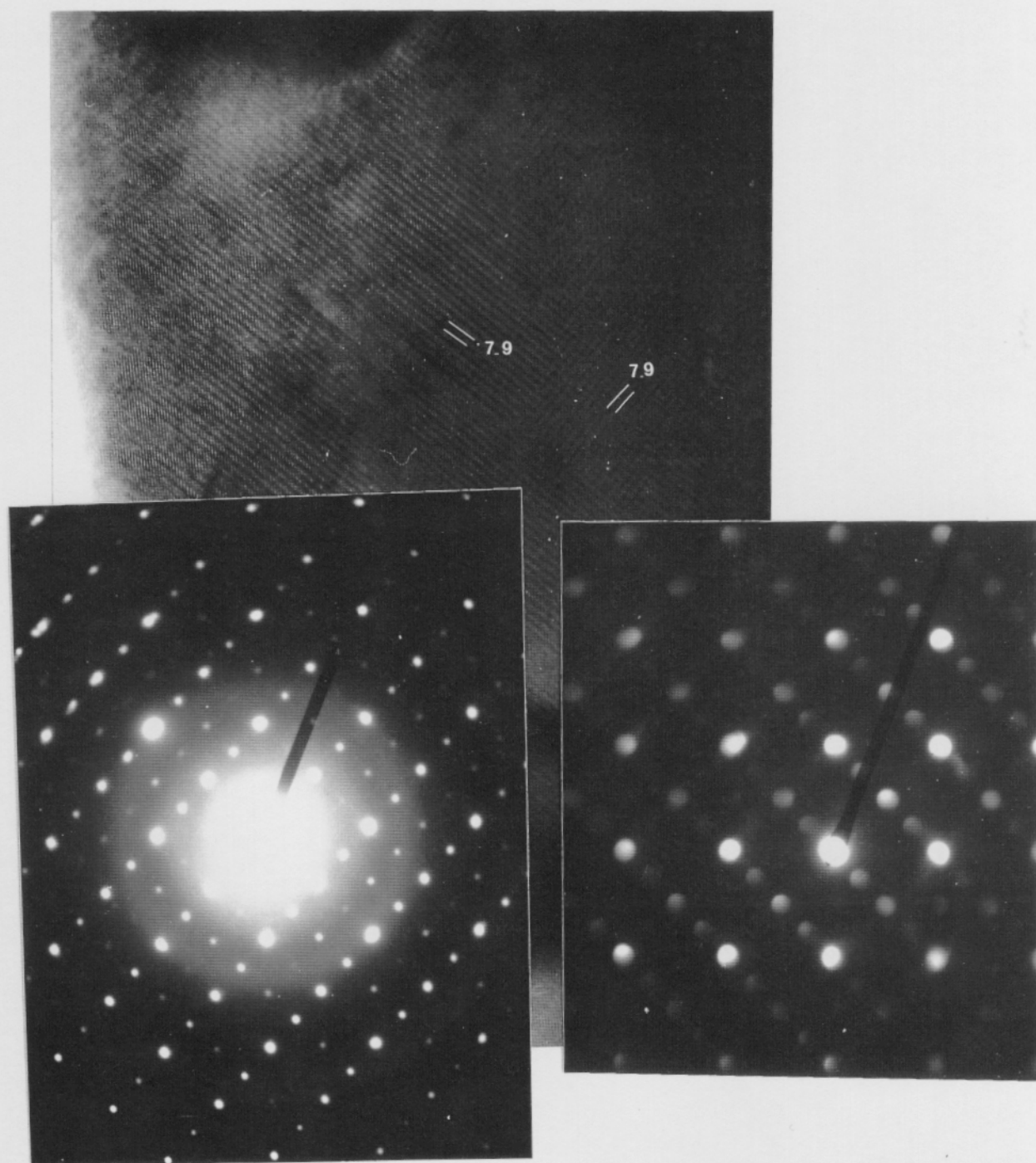


Figura IV.1.7.- Diagrama de difracción de electrones de  $\text{SrPrLiTeO}_6$ .  
Eje de zona  $[001]_c$  de la perovskita cúbica ideal y su  
correspondiente imagen.

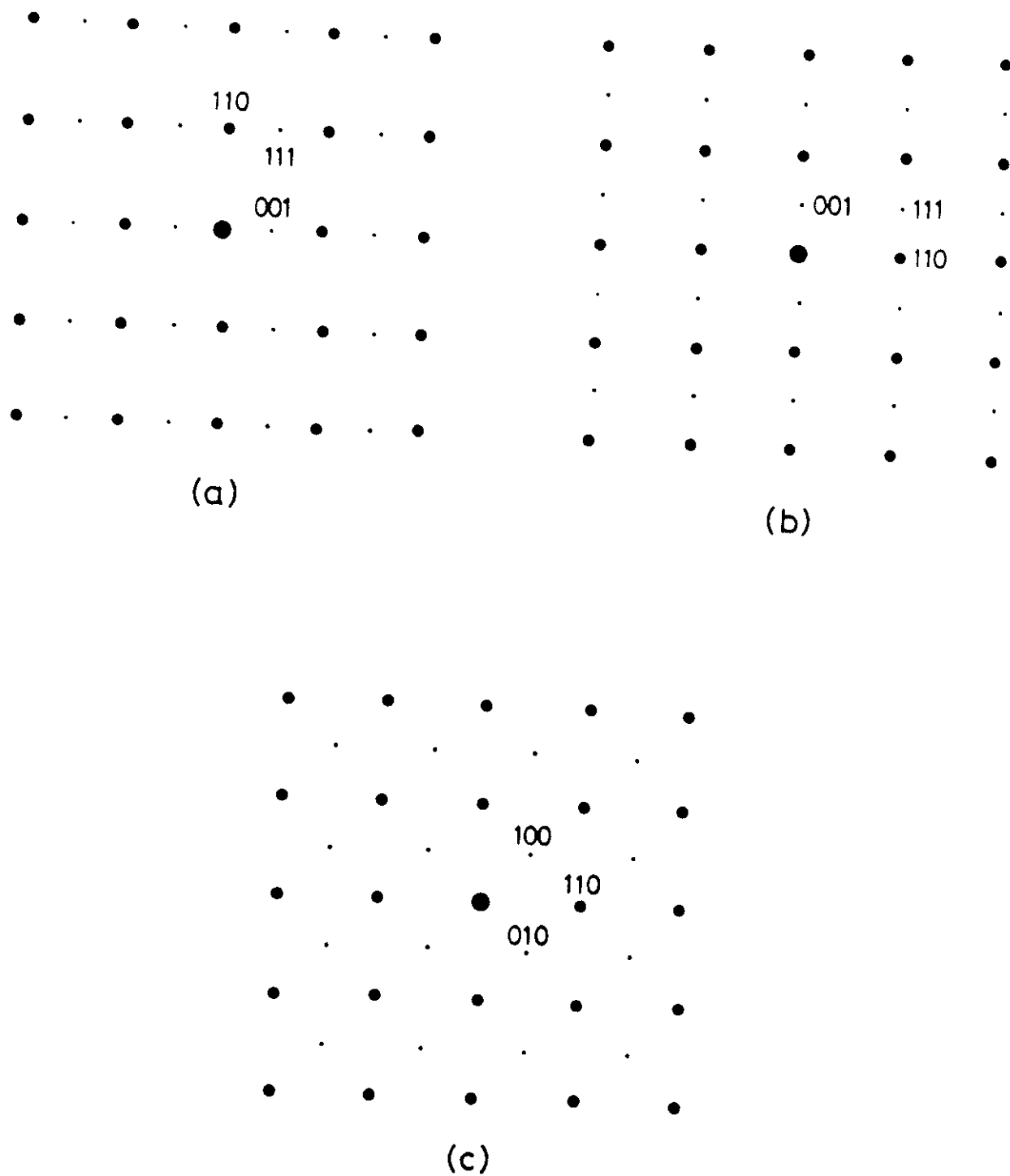


Figura IV.1.8. - Representación de los diagramas de difracción correspondientes a cada uno de los tres dominios



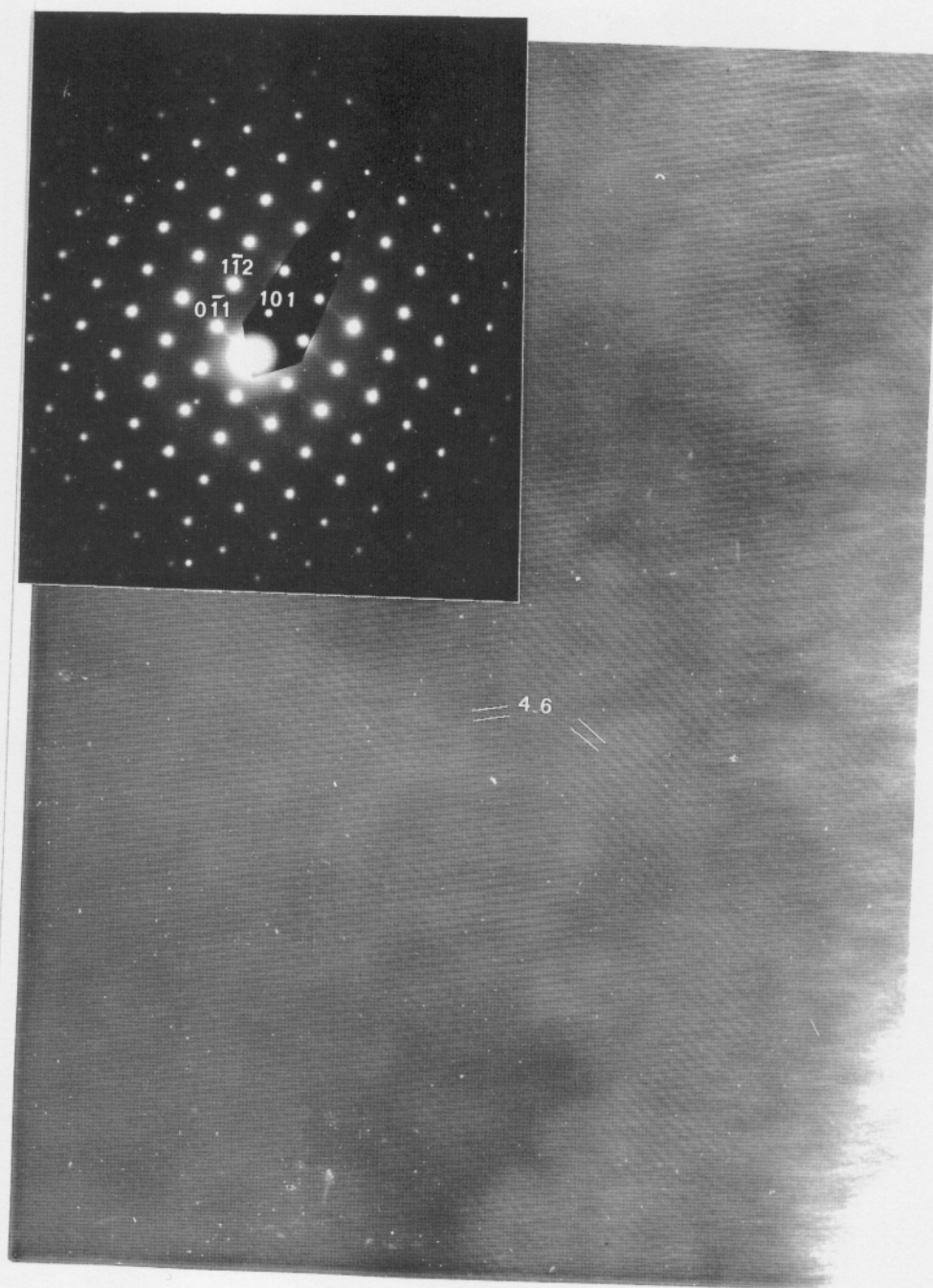


Figura IV.1.9.- Diagrama de difracción de electrones de  $\text{SrLaLiTeO}_6$ .  
Eje de zona  $[11\bar{1}]$  y su correspondiente imagen.



Para el material  $\text{CaPrLiTeO}_6$  su diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona  $[001]$  se indica en la figura IV.1.10; en él se representan los índices de Miller tanto de la fase monoclinica como de la hipotética fase cúbica de la cual deriva. En dicho diagrama puede observarse cómo el plano ab de la perovskita monoclinica está girado  $45^\circ$  respecto al plano ab de la cúbica ideal.

La relación entre los índices de Miller para ambas fases se realiza mediante la expresión matricial:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_m = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_c$$

Los diagramas de difracción de electrones en los ejes de zona  $[11\bar{1}]$  y  $[01\bar{1}]$  para el compuesto  $\text{CaPrLiTeO}_6$  se indican en las figuras IV.1.11 y IV.1.12.

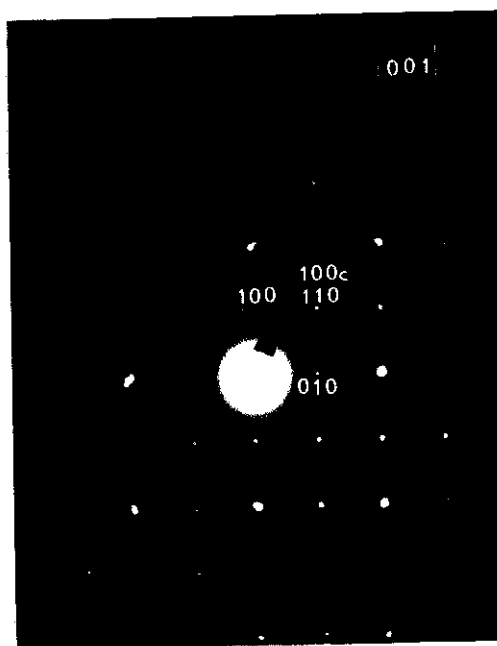


Figura IV.1.10. - Difracción de electrones del material  $\text{CaPrLiTeO}_6$ .  
Eje de Zona  $[001]//[001]_c$

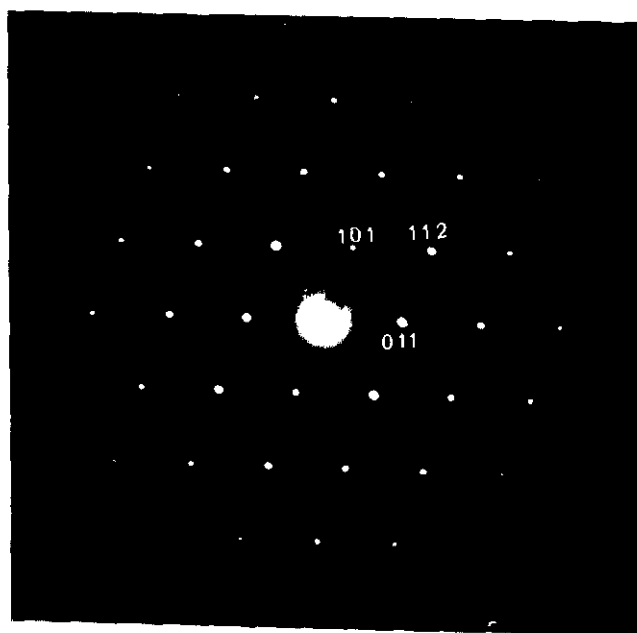


Figura IV.1.11.- Difracción de electrones del material  $\text{CaPrLiTeO}_6$ .  
Eje de Zona  $[11\bar{1}]$

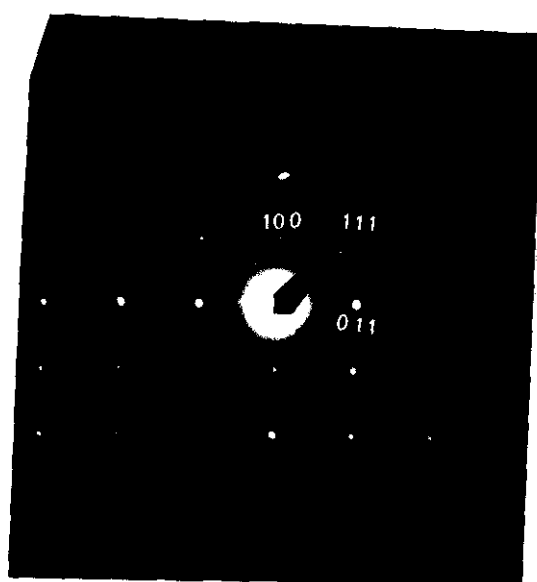


Figura IV.1.12.- Difracción de electrones del material  $\text{CaPrLiTeO}_6$ .  
Eje de Zona  $[01\bar{1}]$

Los resultados anteriores indican que la fase tipo perovskita caracterizada por difracción de rayos X, es la única existente en estos materiales.

- *Espectroscopía de absorción en el infrarrojo.*

En la figura IV.1.13, se presentan los espectros de absorción en el infrarrojo de los materiales  $\text{BaLaLiTeO}_6$ ,  $\text{SrLaLiTeO}_6$  y  $\text{CaLaLiTeO}_6$ .

En las perovskitas ordenadas  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  de simetría cúbica y grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , se predicen cuatro modos activos en el IR,  $4\text{T}_{1u}$  (Liegeois-Duyckaerts, 1974): dos bandas entre  $700\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ , anchas e intensas, y otras dos entre  $350\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ , débiles. Estas bandas son características de las vibraciones asociadas con los octaedros  $\text{BO}_6$  constituidos por elementos en alto estado de oxidación (Blasse, 1973). La distribución de bandas es semejante en las fases monoclinicas, según se observa en la figura IV.1.13.

Por lo tanto, las dos bandas fuertes, centradas hacia  $670$  y  $410\text{ cm}^{-1}$ , pueden ser asignadas a los modos  $\nu_3$  y  $\nu_4$  de los octaedros  $\text{TeO}_6$ , y el hombro débil que aparece hacia  $350\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a vibraciones externas.

Por ello, podemos admitir, a partir de los espectros de absorción en el IR, que la simetría local del telurio en los óxidos  $\text{MLaLiTeO}_6$  es octaédrica, lo cual estaría de acuerdo con los resultados del análisis estructural.

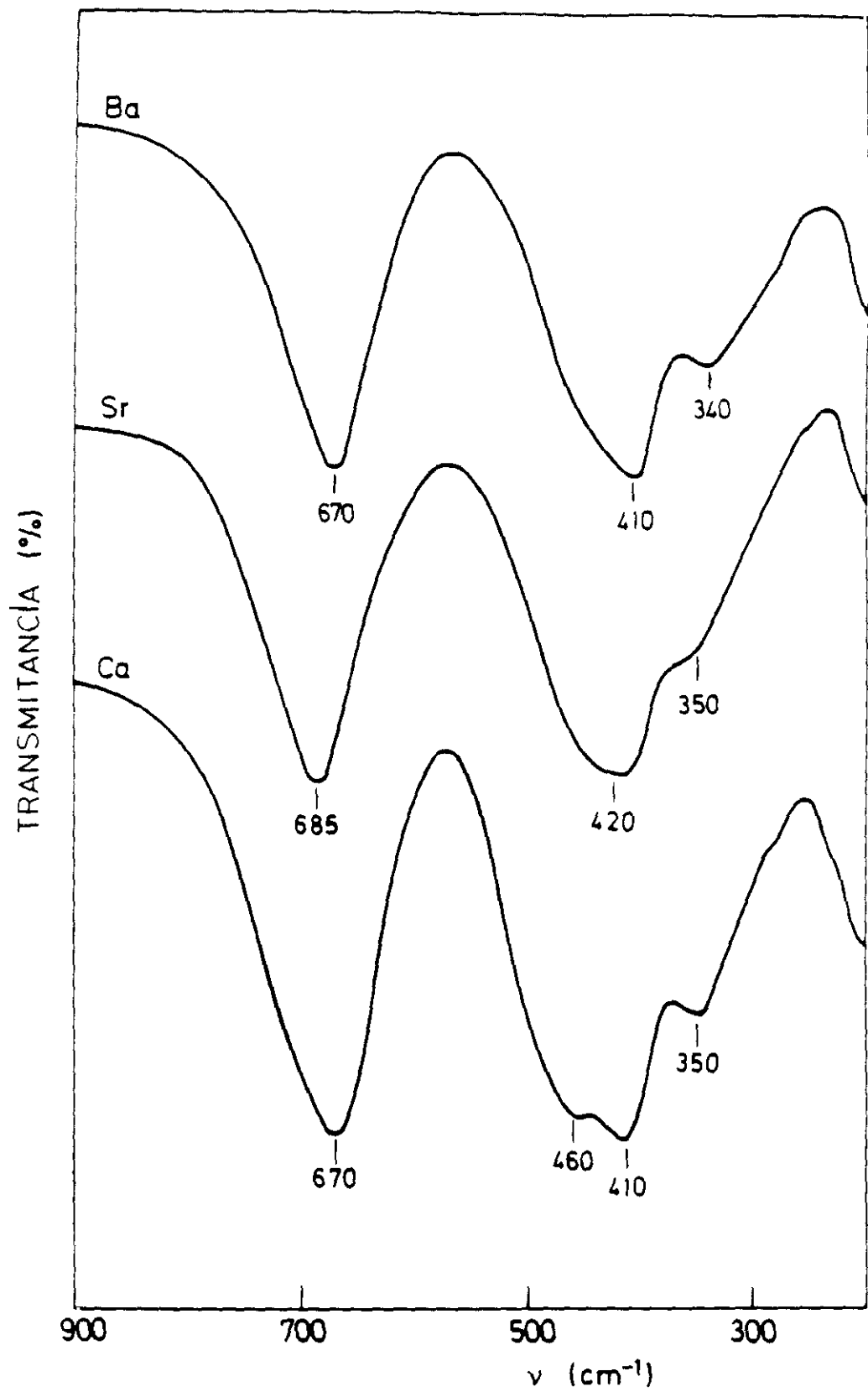


Figura IV.1.13.- Espectro de absorción en el infrarrojo de los materiales  $\text{MLaLiTeO}_6$  ( $M = \text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  y  $\text{Ca}$ ).

#### IV.1.3. - Propiedades magnéticas.

Se ha realizado el estudio de la variación de la susceptibilidad magnética de algunos miembros de las series  $\text{CaLnLiTeO}_6$ ,  $\text{SrLnLiTeO}_6$  y  $\text{BaLnLiTeO}_6$ , a temperaturas comprendidas entre 4.2-300 K.

En las figuras IV.1.14 a IV.1.16 se presenta la inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura. En ellas puede observarse que, a temperaturas por encima de 30 K, todos los compuestos siguen una ley de Curie-Weiss; y, por debajo de esta temperatura, se observan desviaciones de la linealidad atribuibles a los desdoblamientos producidos en el estado fundamental por efecto del campo del cristal. Estas desviaciones son semejantes a las producidas en los compuestos  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , ya comentados en el capítulo III.1.5 de la presente Memoria.

La tabla IV.1.20 muestra los parámetros magnéticos de los materiales medidos. Como puede observarse hay buen acuerdo entre el valor del momento magnético calculado teóricamente y el experimental. Este comportamiento pone de manifiesto que no existen interacciones entre iones paramagnéticos. Al igual que para la serie de compuestos  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , el valor negativo de la constante de Weiss ( $\theta$ ), se puede atribuir a efectos del campo del cristal.

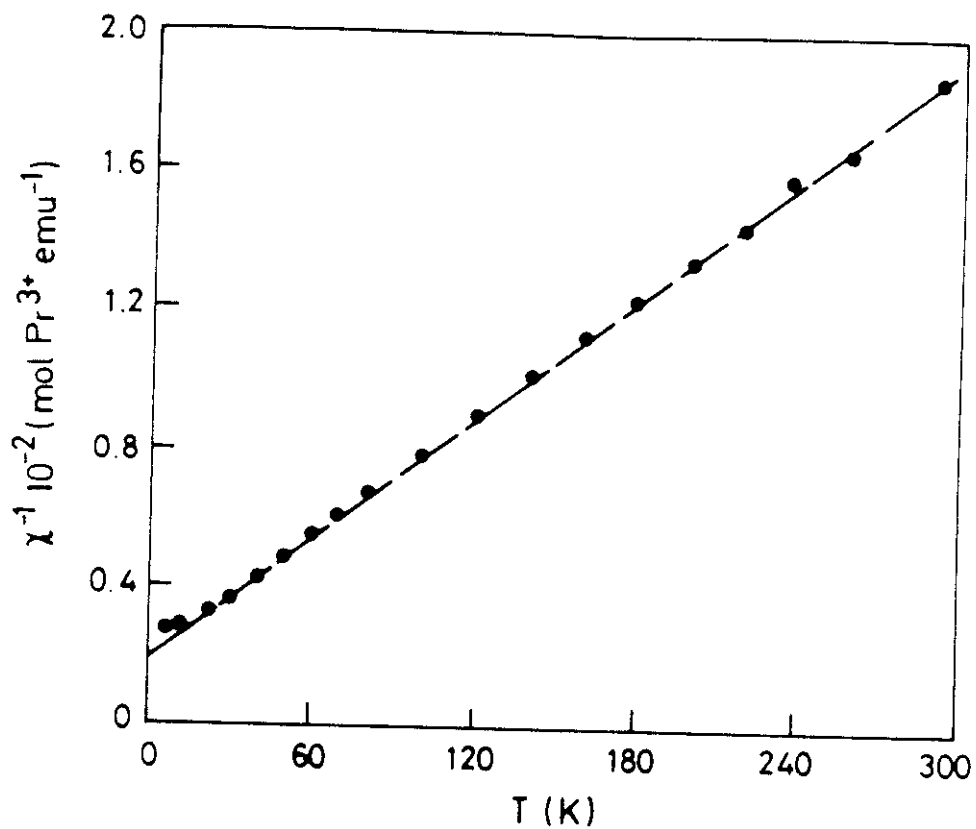


Figura IV.1.14.- Variación de la inversa de la susceptibilidad magnética con la temperatura de  $\text{CaPrLiTeO}_6$

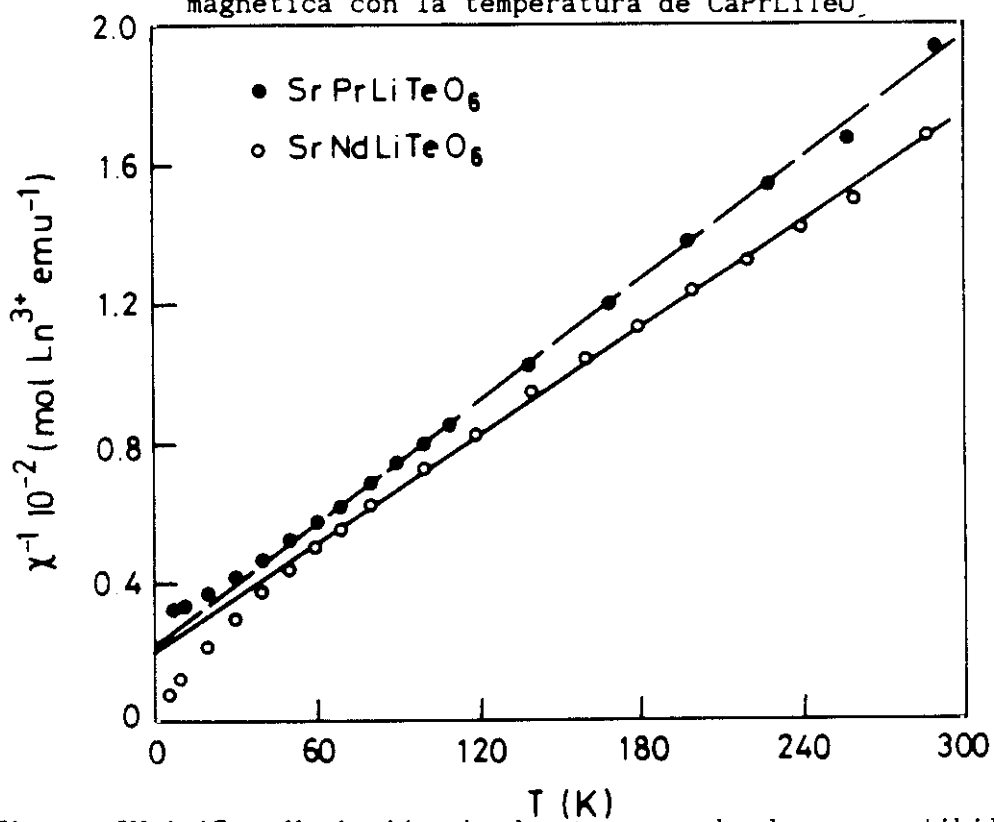


Figura IV.1.15.- Variación de la inversa de la susceptibilidad magnética con la temperatura de  $\text{SrPrLiTeO}_6$  y  $\text{SrNdLiTeO}_6$

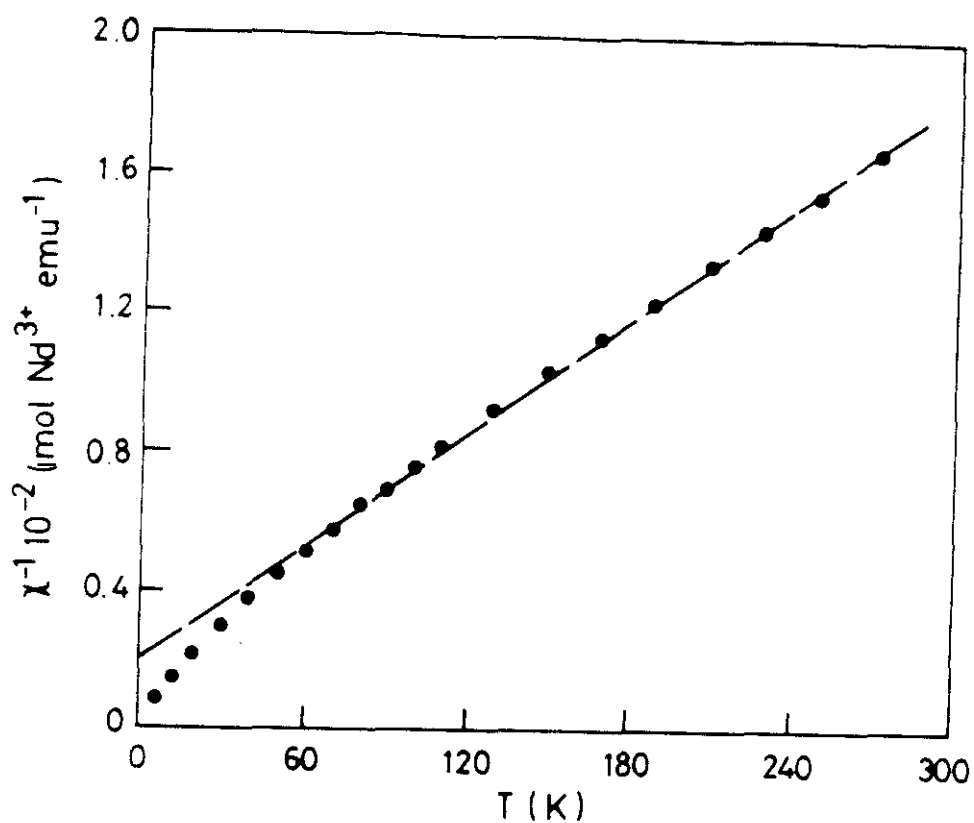


Figura IV.1.16.- Variación de la inversa de la susceptibilidad magnética con la temperatura de BaNdLiTeO<sub>6</sub>

Tabla IV.1.20.- Parámetros magnéticos de MLnLiTeO<sub>6</sub>  
(M = Ca, Sr y Ba)

Compuesto	Estado fundamental	$\mu_c$ (M.B.)	$\mu_o$ (M.B.)	$\theta$ (K)
CaPrLiTeO <sub>6</sub>	$^3H_4$	3.60	3.75	-36.7
SrPrLiTeO <sub>6</sub>			3.77	-42.4
SrNdLiTeO <sub>6</sub>	$^4I_{9/2}$	3.62	3.79	-20.9
BaNdLiTeO <sub>6</sub>			3.81	-35.6
SrSmLiTeO <sub>6</sub>	$^6H_{5/2}$	1.60*	1.62	—

\* Momentos magnéticos calculados a temperatura ambiente.

En la figura IV.1.17, se representa la variación de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura para el material  $\text{SrSmLiTeO}_6$ . Como puede observarse, para el ion  $\text{Sm}^{3+}$ , esta magnitud varía de forma compleja con la temperatura. Este hecho se puede interpretar en los mismos términos en los que se realizó en el apartado III.1.5 de la presente Memoria.

Podemos señalar que en ninguno de los casos, en el rango de temperaturas medido, se han detectado interacciones ferro- o antiferromagnéticas.

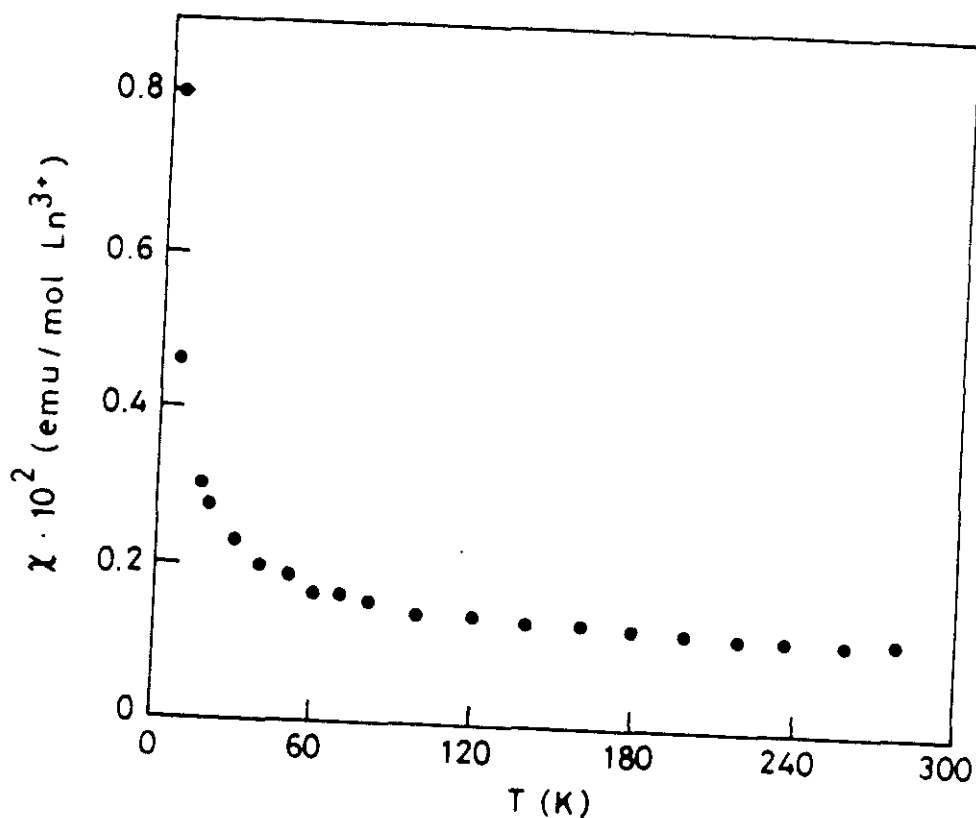


Figura IV.1.17.- Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura de  $\text{SrSmLiTeO}_6$ .



#### IV.2. - $\text{MLaMgTeO}_6$ (M = Na y K)

##### IV.2.1. - Síntesis.

Las mezclas estequiométricas de  $\text{MNO}_3$  (M = Na y K),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  (tabla II.8.1), para preparar los materiales  $\text{MLaMgTeO}_6$ , se molieron y homogeneizaron en un mortero de ágata. Estos materiales se han preparado mediante reacción en estado sólido, calentando al aire en crisol de porcelana a 773 K durante 24 h y un tratamiento posterior de 1073 K durante 24 h.

Los materiales así obtenidos se presentan en forma policristalina de color blanco.

##### IV.2.2. - Caracterización estructural.

###### - Difracción de rayos X.

Se ha llevado a cabo la caracterización estructural mediante difracción de rayos X de los materiales  $\text{MLaMgTeO}_6$  (M = Na y K). En la tabla IV.2.1 se indican los índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados así como las intensidades relativas para ambos materiales. Estos diagramas de difracción de rayos X se han indexado en base a una simetría monoclinica, tomando como puntos de partida la siguiente relación entre parámetros  $a \approx b \approx \sqrt{2} a_0$  y  $c \approx 2 a_0$  (siendo  $a_0$  el parámetro de la perovskita cúbica ideal. Los parámetros reticulares calculados sobre estos supuestos se presentan en la tabla IV.2.2.

Tabla IV.2.1.- Índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados e intensidades relativas de  $\text{MLaMgTeO}_6$ .

$\text{NaLaMgTeO}_6$				$\text{KLaMgTeO}_6$			
h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$	h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
0 0 1	7.895	7.925	21	0 0 1	7.959	7.921	29
1 0 1	4.539]	4.544	38	0 1 1	4.582]	4.562	33
0 1 1	4.538]			1 0 $\bar{1}$	4.578]		
1 0 $\bar{1}$	4.433]			1 0 1	4.576]		
0 0 2	3.947	3.924	3	0 0 2	3.979	3.959	
1 1 0	3.920			1 1 0	3.959		
1 1 1	3.512]			1 1 $\bar{1}$	3.545]	3.534	10
1 1 $\bar{1}$	3.510]	3.514	15	1 1 1	3.544]		
1 0 2	3.217]			0 1 2	3.246]	3.239	2
0 1 2	3.216]	2.782	100	1 0 $\bar{2}$	3.244]		
1 0 $\bar{2}$	3.213]			1 0 2	3.242]		
1 1 2	2.783]	2.782	100	1 1 $\bar{2}$	2.807]	2.799	100
1 1 $\bar{2}$	2.780]			1 1 2	2.806]		
0 2 0	2.773]			0 2 0	2.802]	2.638	4
2 0 0	2.771]	2.635	6	2 0 0	2.797]		
0 0 3	2.632]			0 0 3	2.653]	2.638	4
2 0 1	2.616]	2.622	6	0 2 1	2.643]		
0 2 1	2.616]			2 0 $\bar{1}$	2.639]		
2 0 $\bar{1}$	2.614]			2 0 1	2.638]	2.391	11
1 0 3	2.379]	2.369	9	0 1 3	2.398]		
0 1 3	2.377]			1 0 $\bar{3}$	2.398]	2.286	7
1 0 $\bar{3}$	2.376]			1 0 3	2.397]		
1 2 1	2.366]	2.269	6	1 2 1	2.389]	2.200	3
2 1 1	2.366]			2 1 1	2.387]		
2 0 2	2.270]			0 2 2	2.291]	2.200	3
0 2 2	2.269]	2.188	4	2 0 $\bar{2}$	2.289]		
2 0 $\bar{2}$	2.267]			2 0 2	2.288]		
1 1 3	2.186]	2.188	4	1 1 3	2.204]	2.200	3
1 1 $\bar{3}$	2.184]			1 1 $\bar{3}$	2.204]		

Tabla IV.2.1.- (Cont.). Indices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados e intensidades relativas de  $\text{MLaMgTeO}_6$ .

$\text{NaLaMgTeO}_6$				$\text{KLaMgTeO}_6$			
h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$	h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
0 0 4	1.974	1.972	19	0 0 4	1.990	1.986	37
2 2 0	1.960	1.961	26	2 2 0	1.979	1.979	38
2 0 3	1.910	1.909	7	0 2 3	1.926	1.921	6
0 2 3	1.909			2 0 $\bar{3}$	1.926		
2 0 $\bar{3}$	1.907			2 0 3	1.925		
2 2 1	1.903			2 2 $\bar{1}$	1.921		
2 2 $\bar{1}$	1.903			2 2 1	1.921		
2 1 3	1.806	1.802	6	1 2 $\bar{3}$	1.822	1.817	4
1 2 3	1.805			1 2 3	1.821		
1 2 $\bar{3}$	1.804			2 1 $\bar{3}$	1.821		
2 1 $\bar{3}$	1.803			2 1 3	1.820		
0 3 1	1.800			0 3 1	1.818		
3 0 1	1.799	1.755	2	3 0 $\bar{1}$	1.816	1.725	3
3 0 $\bar{1}$	1.798			3 0 1	1.816		
1 1 4	1.764			1 1 $\bar{4}$	1.778		
1 1 $\bar{4}$	1.762			1 1 4	1.778		
2 2 2	1.756			2 2 $\bar{2}$	1.773		
2 2 $\bar{2}$	1.755	1.711	5	2 2 2	1.772	1.725	3
3 1 0	1.753			1 3 0	1.772		
1 3 0	1.753			3 1 0	1.770		
1 3 1	1.712			1 3 $\bar{1}$	1.729		
3 1 1	1.712			1 3 1	1.729		
1 3 $\bar{1}$	1.712	1.607	24	3 1 $\bar{1}$	1.727	1.621	
3 1 $\bar{1}$	1.711			3 1 1	1.727		
2 0 4	1.609			0 2 4	1.622		
0 2 4	1.608			2 0 $\bar{4}$	1.622		
2 0 $\bar{4}$	1.607			2 0 4	1.621		

Tabla IV.2.1.- (Cont.) Índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados e intensidades relativas de  $\text{MLaMgTeO}_6$ .

$\text{NaLaMgTeO}_6$				$\text{KLaMgTeO}_6$			
h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$	h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
3 1 2	1.603	1.603	28	3 1 2	1.621	1.616	29
1 3 2	1.603			1 3 $\bar{2}$	1.619		
1 3 $\bar{2}$	1.602			1 3 2	1.618		
3 1 $\bar{2}$	1.601			3 1 $\bar{2}$	1.617		
2 2 3	1.573	1.572	3	2 2 $\bar{3}$	1.587	1.560	1
2 2 $\bar{3}$	1.571			2 2 3	1.587		
2 1 4	1.545	1.543		1 2 4	1.558		
1 2 4	1.545			1 2 $\bar{4}$	1.558		
1 2 $\bar{4}$	1.544			2 1 $\bar{4}$	1.558		
2 1 $\bar{4}$	1.543			2 1 4	1.557	1.531	3
1 0 5	1.519	1.509	5	1 0 $\bar{5}$	1.531		
0 1 5	1.519			1 0 5	1.531		
1 0 $\bar{5}$	1.518			0 1 5	1.531		
2 3 1	1.510			2 3 $\bar{1}$	1.525	1.522	4
3 2 1	1.509	1.509	5	2 3 1	1.524		
2 3 $\bar{1}$	1.509			3 2 $\bar{1}$	1.524		
3 2 $\bar{1}$	1.509			3 2 1	1.524	1.477	2
1 1 5	1.465	1.466	3	1 1 $\bar{5}$	1.477		
1 1 $\bar{5}$	1.464			1 1 5	1.477		
2 2 4	1.391	1.390	11	2 2 $\bar{4}$	1.404	1.402	11
2 2 $\bar{4}$	1.390			2 2 4	1.403		
0 4 0	1.386	1.387	8	4 0 0	1.401	1.400	11
4 0 0	1.386			0 4 0	1.399		

Tabla IV.2.1.- (Cont.). Índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados e intensidades relativas de  $\text{MLaMgTeO}_6$ .

$\text{NaLaMgTeO}_6$				$\text{KLaMgTeO}_6$			
h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$	h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
2 1 5	1.333	1.327	4	1 2 $\bar{5}$	1.344	1.341	3
1 2 5	1.332			2 1 $\bar{5}$	1.344		
1 2 $\bar{5}$	1.331			1 2 5	1.343		
2 1 $\bar{5}$	1.331			2 1 5	1.343		
3 2 3	1.328			2 3 $\bar{3}$	1.341		
2 3 3	1.328			3 2 $\bar{3}$	1.340		
2 3 $\bar{3}$	1.327			2 3 3	1.340		
3 2 $\bar{3}$	1.327	1.249	7	3 2 3	1.340	1.257	6
1 1 6	1.248			1 1 $\bar{6}$	1.258		
1 1 $\bar{6}$	1.247			1 1 6	1.258		
3 3 2	1.241			3 3 $\bar{2}$	1.253		
3 3 $\bar{2}$	1.240			2 4 0	1.253	1.259	9
2 4 0	1.240			3 3 2	1.252		
4 2 0	1.239			4 2 0	1.251		
4 0 3	1.227	1.224	2	0 4 3	1.239	1.236	2
0 4 3	1.227			4 0 $\bar{3}$	1.238		
4 0 $\bar{3}$	1.225			4 0 3	1.237		
2 4 1	1.225			2 4 1	1.237		
4 2 1	1.225			2 4 $\bar{1}$	1.237		
2 4 $\bar{1}$	1.225			4 2 1	1.236		
4 2 $\bar{1}$	1.224			4 2 $\bar{1}$	1.236		
4 1 3	1.198	1.198	2	1 4 3	1.209	1.209	1
1 4 3	1.198			1 4 $\bar{3}$	1.209		
1 4 $\bar{3}$	1.197			4 1 3	1.208		
4 1 $\bar{3}$	1.196			4 1 $\bar{3}$	1.208		
4 0 4	1.135	1.134	4	0 4 4	1.145	1.144	4
0 4 4	1.134			4 0 $\bar{4}$	1.145		
4 0 $\bar{4}$	1.133			4 0 4	1.144		

\* Espaciados reticulares calculados a partir de los parámetros.

Tabla IV.2.2.- Parámetros cristalográficos y volumen de celda para  $MLnMgTeO_6$  ( $M = Na$  y  $K$ )

	$NaLaMgTeO_6$	$KLaMgTeO_6$
$a(\text{\AA})$	5.542(5)	5.594(9)
$b(\text{\AA})$	5.545(1)	5.603(4)
$c(\text{\AA})$	7.894(8)	7.959(9)
$\beta(^{\circ})$	89.9(2)	90.03(2)
$Z$	2	2
$V(\text{\AA}^3)$	242.64	250.40

En principio, cabría esperar que estos compuestos de estequiometría  $AA'BB'O_6$  fueran isoestructurales con los materiales  $MLnLiTeO_6$ , ya comentados en el capítulo IV.1 de la presente Memoria. Sin embargo, como puede observarse en la figura IV.2.1, en la que se presentan los perfiles de difracción de rayos X de  $CaLaLiTeO_6$  (figura IV.2.1a) y  $NaLaMgTeO_6$  (figura IV.2.1b), se aprecian las siguientes diferencias:

- 1.- La aparición de una nueva reflexión para un valor de espaciado de 7.925 Å, la cual podría corresponder a los planos (001), que estaría prohibida en el grupo espacial  $P2_1/n$ .
- 2.- La reflexión que aparece a un valor de espaciado 3.514 Å, atribuida a los planos (111), aumenta en intensidad.

En consecuencia, podemos pensar que dicho material posee estructura tipo perovskita distorsionada, con la misma relación de parámetros que sus análogas de  $CaLaLiTeO_6$ ; aunque parece existir una distribución distinta de los iones en la red.

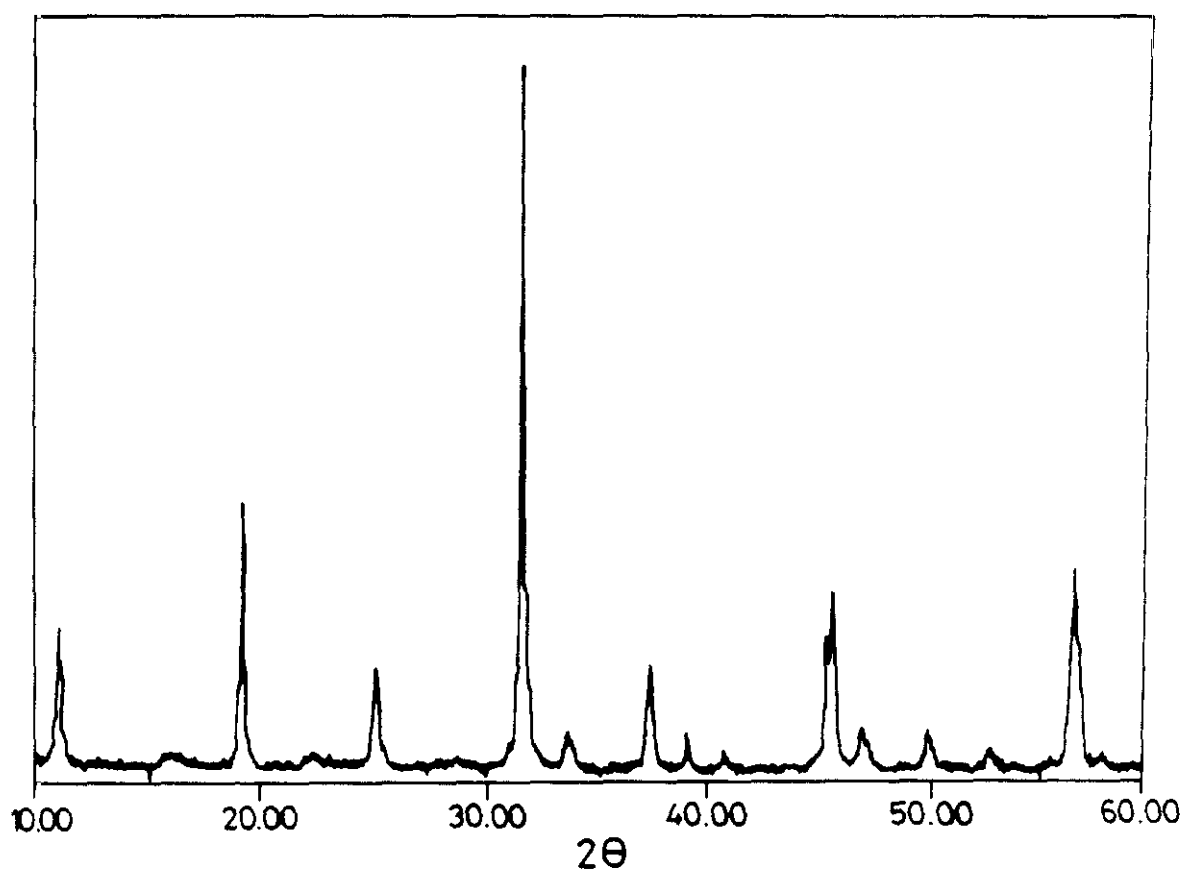
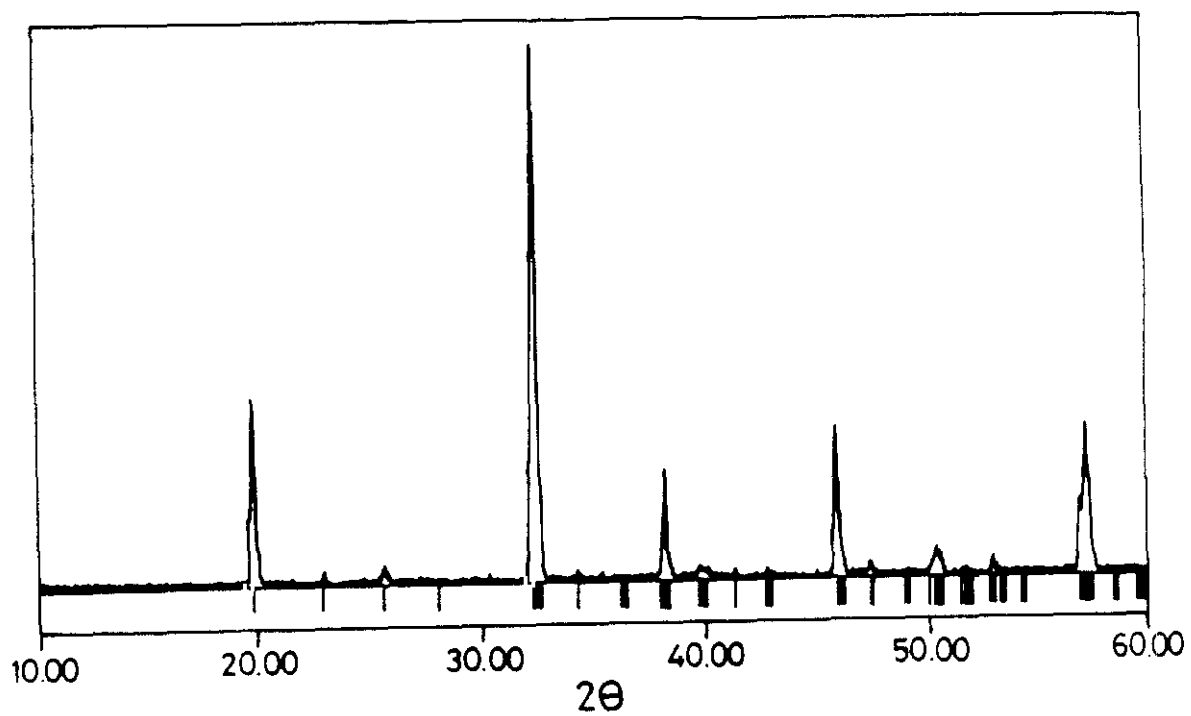


Figura IV.2.1.- Perfiles de difracción de rayos X a) para  $\text{CaLaLiTeO}_6$  y b) para  $\text{NaLaMgTeO}_6$ .

El compuesto de fórmula  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  (Iyer, 1967), posee simetría ortorrómbica (pseudo-tetragonal) de parámetros reticulares  $a = 3.911$ ,  $b = 3.917$ ,  $c = 7.908$  Å. Estos autores le asignan un grupo espacial tetragonal,  $P 4/mmm$  (No. 123), con las posiciones y coordenadas atómicas que quedan recogidas en la tabla IV.2.3.

Tabla IV.2.3.- Posiciones y coordenadas atómicas de  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$

Atomo	Posición	x	y	z	Ocup.
La	1 $\underline{a}$	0.0	0.0	0.0	2/3
Nb	2 $\underline{h}$	0.5	0.5	0.262	1
O(1)	4 $\underline{i}$	0.0	0.5	0.226	1
O(2)	1 $\underline{c}$	0.5	0.5	0.0	1
O(3)	1 $\underline{d}$	0.5	0.5	0.5	1

Si comparamos el perfil de difracción de rayos X de este compuesto con el de  $\text{NaLaMgTeO}_6$  (Figura IV.2.2a), podemos observar algunas analogías:

- 1.- Aparece la reflexión indexada a los planos (001) correspondiente a un valor de espaciado de 7.9 Å.
- 2.- La reflexión de 3.51 Å correspondiente a (111) aparece de mayor intensidad, de modo similar a lo que ocurre en el caso del  $\text{NaLaMgTeO}_6$ .

Estos hechos sugieren que ambos materiales podrían estar relacionados, por lo que procede estudiar la disposición de los átomos en el derivado  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ .



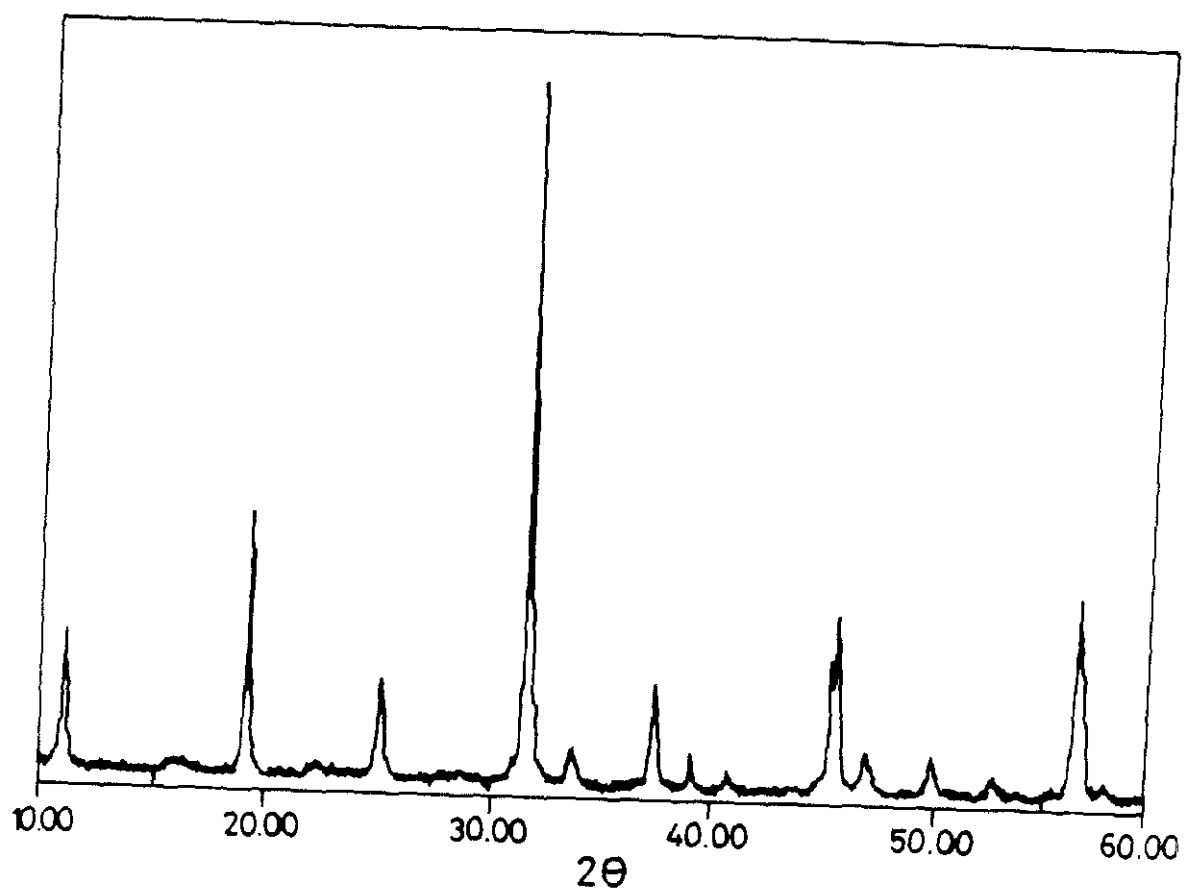
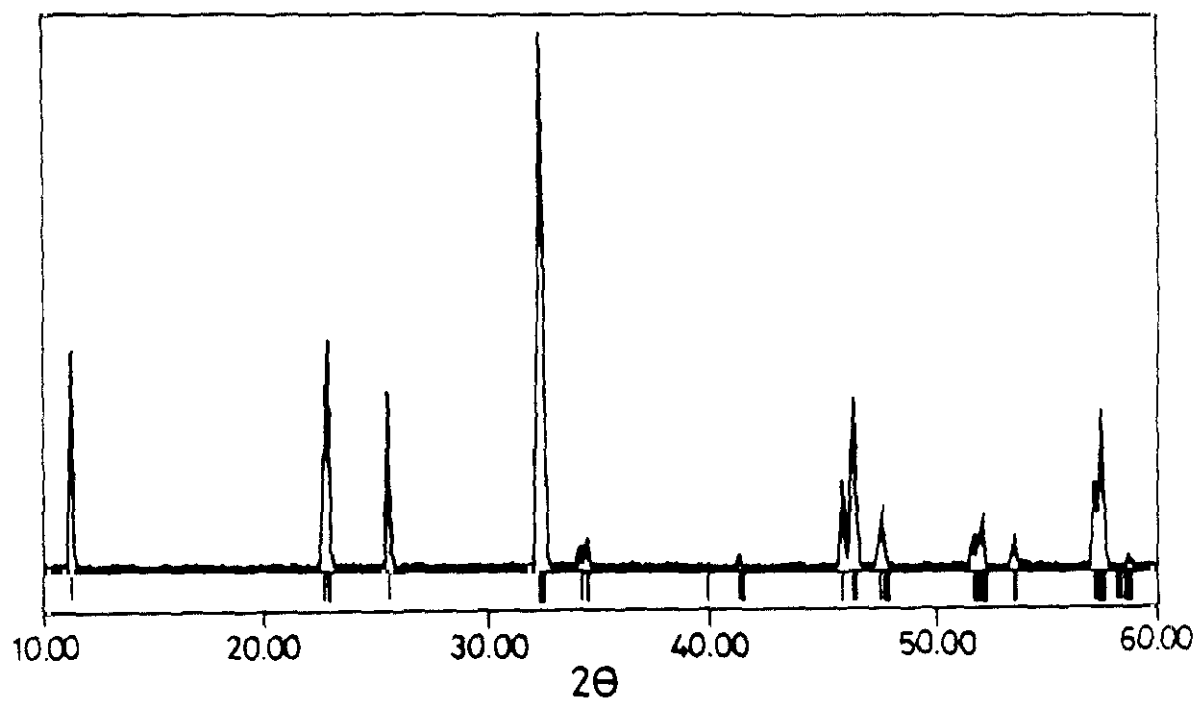
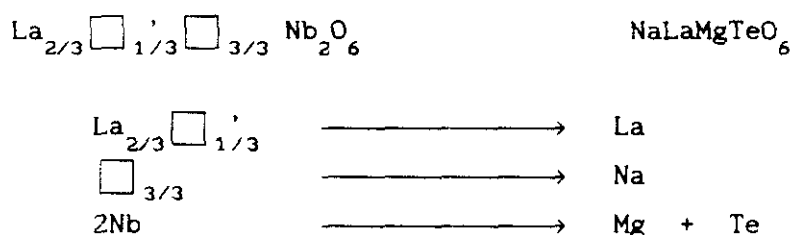


Figura IV.2.2. - Perfiles de difracción de rayos X  
a) para  $\text{NaLaMgTeO}_6$  y b) para  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ .

Teniendo en cuenta que  $Z = 2$ , quedaría la relación estequiométrica  $\text{La}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , es decir,  $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\square_{3/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . En la figura IV.2.3 se representa el plano  $ab$  para cuatro celdas unidad de este material a distintos valores de  $z$ . Como puede observarse, los átomos de La ( $z = 0$ ) y las vacantes ( $z = 1/2$ ) estarían ordenados por capas a lo largo de la dirección  $[001]$ . En la parte inferior de esta figura se presenta el modelo estructural correspondiente.

Los parámetros reticulares de  $\text{NaLaMgTeO}_6$ , están relacionados con los del  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  mediante:  $a' \approx b' \approx \sqrt{2}a$  y  $c' \approx c$ . La relación entre ambas estructuras se presenta en la figura IV.2.3 (en trazo más grueso las primeras y las correspondientes a  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  en trazo más débil). Por lo tanto, la distribución espacial de los átomos sería la siguiente:



Para interpretar todo lo expuesto anteriormente, pueden establecerse diversas hipótesis con respecto a la disposición de los átomos en la red. Para ello, utilizamos grupos espaciales de simetría ortorrómbica o monoclinica, siempre que se cumpla la condición de extinción de las reflexiones  $0k0 : k = 2n+1$ .

Las alternativas consideradas fueron las siguientes:

- a) Átomos de Na y La ordenados en posiciones A y átomos de Te y Mg distribuidos al azar en posiciones B.
- b) Átomos de Te y Mg ordenados por filas a lo largo del eje  $c$ .
- c) Átomos de Te y Mg ordenados por capas a lo largo del eje  $c$ .
- d) Átomos de Te y Mg ordenados de manera alternada.

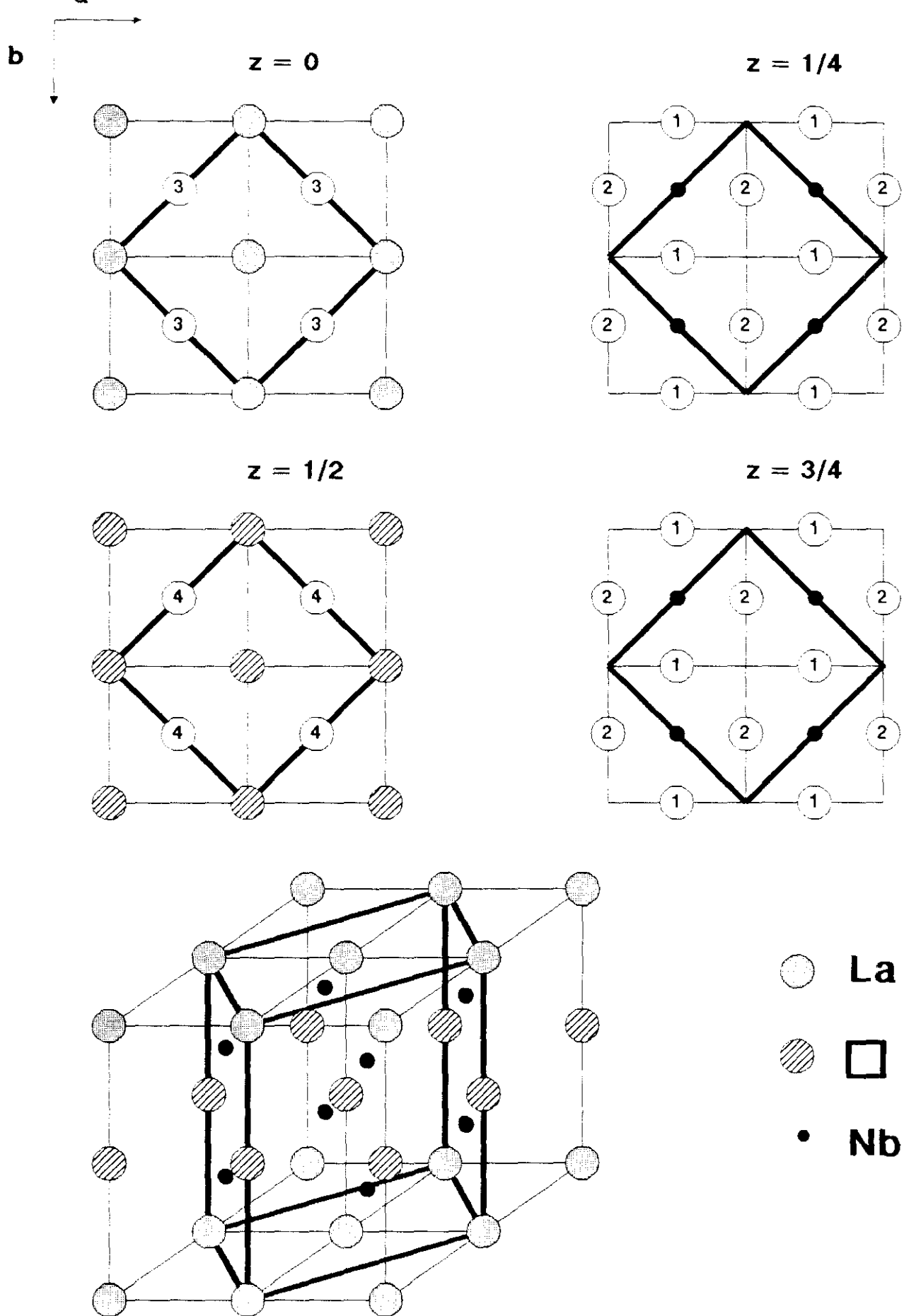


Figura IV.2.3.- Relación entre los modelos estructurales  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  y  $\text{MLaMgTeO}_6$  (trazo más grueso).

a) Átomos de Na y La ordenados por capas en el retículo A de la perovskita y átomos de Te y Mg distribuidos al azar en el retículo B de la misma.

En este caso utilizamos el grupo espacial  $P4/mmm$  (No. 123). Las posiciones de los átomos están recogidas en la tabla IV.2.4.

Tabla IV.2.4.- Posiciones y coordenadas atómicas en el grupo espacial  $P4/mmm$

Átomo	Posición	x	y	z
La	1 $\underline{a}$	0.0	0.0	0.0
La	1 $\underline{c}$	0.5	0.5	0.0
Na	1 $\underline{b}$	0.0	0.0	0.5
Na	1 $\underline{d}$	0.5	0.5	0.5
Te/Mg	4 $\underline{i}$	0.5	0.0	0.262
O(1)	8 $\underline{r}$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$
O(2)	2 $\underline{f}$	0.0	0.5	0.0
O(3)	2 $\underline{e}$	0.0	0.5	0.5

En la figura IV.2.4 se presenta el modelo estructural propuesto, representado en el plano  $\underline{ab}$  para distintos valores de  $\underline{z}$ .

b

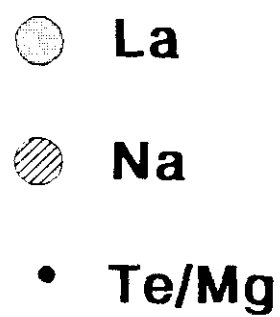
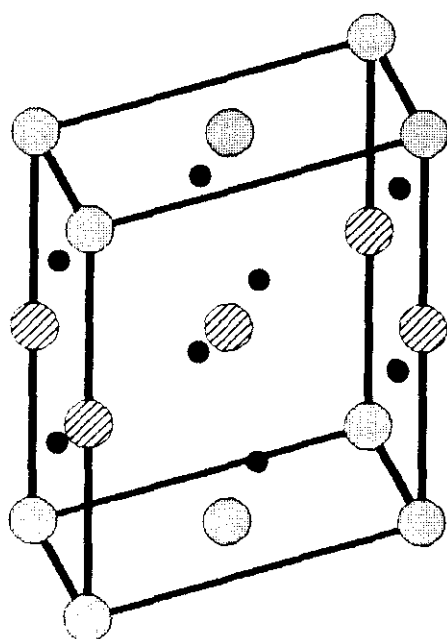
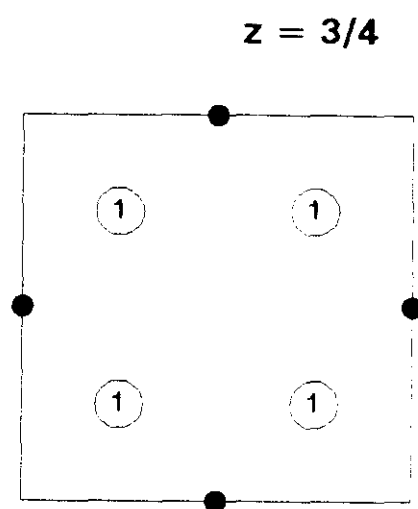
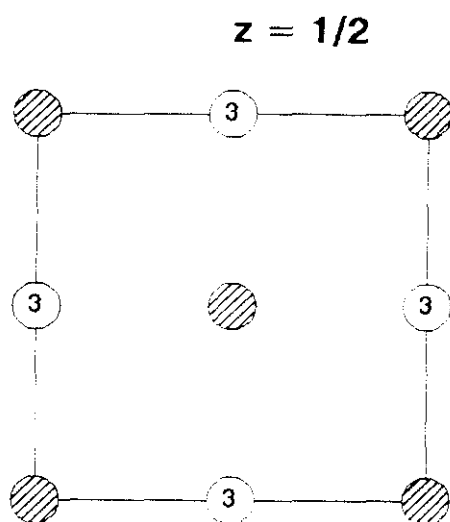
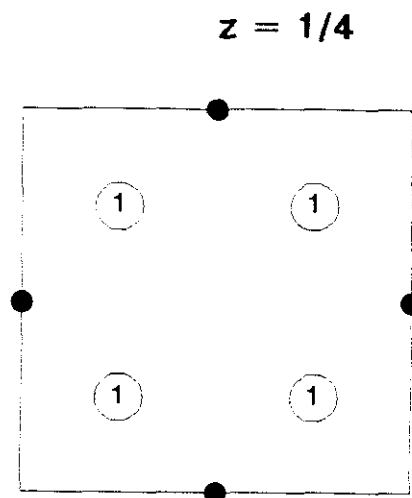
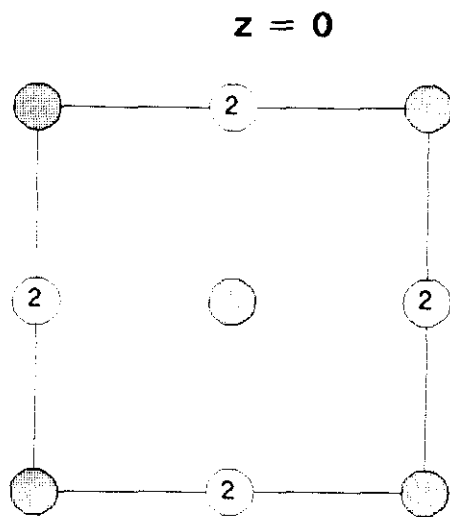


Figura IV.2.4.- Modelo estructural propuesto considerando los átomos de Te y Mg distribuidos al azar.

En la figura IV.2.5, se muestra el perfil teórico de difracción de rayos X (figura IV.2.5a) para este supuesto así como el diagrama de rayos X obtenido para el material  $\text{NaLaMgTeO}_6$ . Comparando ambos perfiles de difracción se observan las siguientes características:

- 1.- La reflexión ( $d = 7.9 \text{ \AA}$ ), correspondiente a los planos (001), aparece en ambos perfiles de difracción de rayos X y la reflexión ( $d = 3.5 \text{ \AA}$ ), ya comentada anteriormente, aparece bastante intensa en ambos. Por lo tanto, consideramos que la suposición del ordenamiento en capas de Na y La en el retículo A de la perovskita es válido. Y esto lo vamos a mantener en todas las hipótesis siguientes, como ya se indicó.
- 2.- Las reflexiones que aparecen a 4.54, 2.37 y 1.80  $\text{\AA}$ , no aparecen en el perfil teórico de difracción de rayos X.

Esto sugiere que la distribución al azar de los átomos de Mg y Te en el retículo B no es la adecuada. Se hace necesario, por tanto, establecer otras alternativas.

b) Los átomos de Te y Mg están ordenados por filas a lo largo del eje  $c$ .

En la figura IV.2.6, se puede observar esta disposición. El grupo espacial utilizado para realizar el perfil teórico de difracción de rayos X es el  $Pnmm$  (No. 47), y las coordenadas atómicas se encuentran recogidas en la tabla IV.2.5.

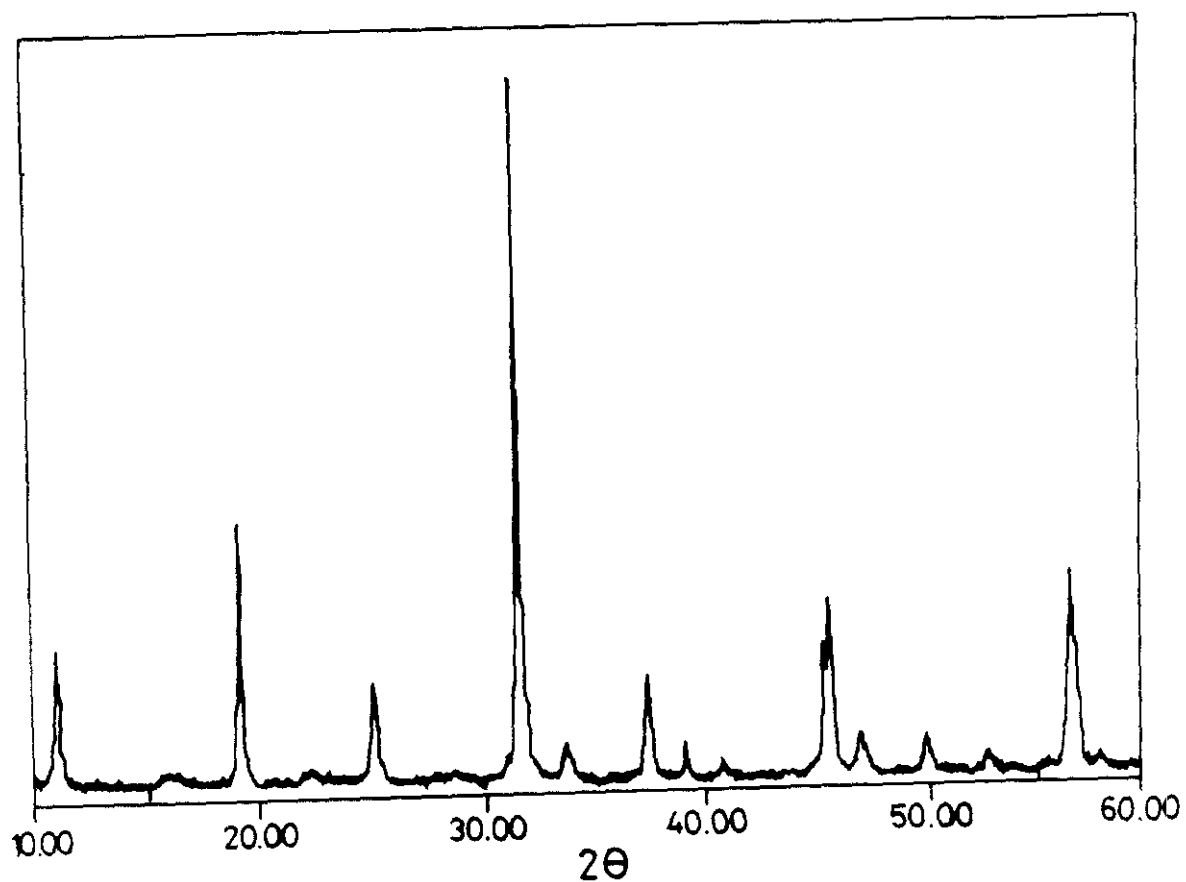
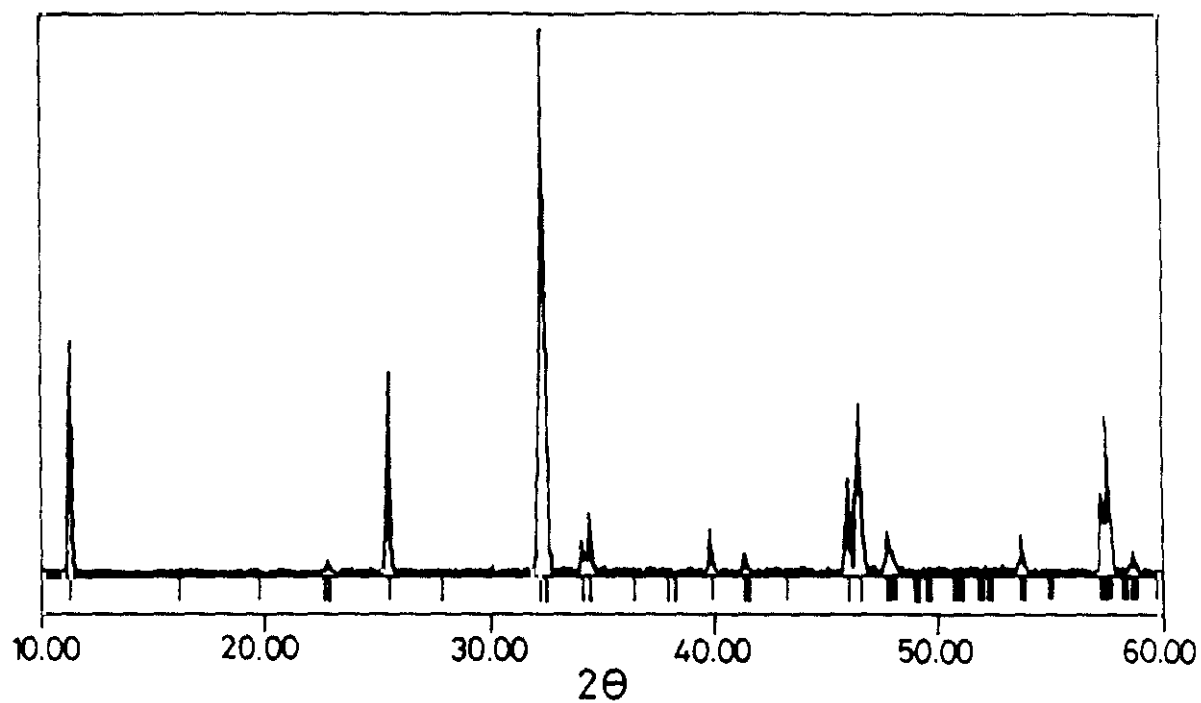


Figura IV.2.5.- a) Perfil de difracción teórico suponiendo una distribución desordenada de los átomos de Te y Mg, b) perfil de difracción de rayos X observado para NaLaMgTeO<sub>6</sub>.

b

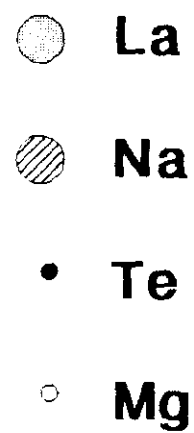
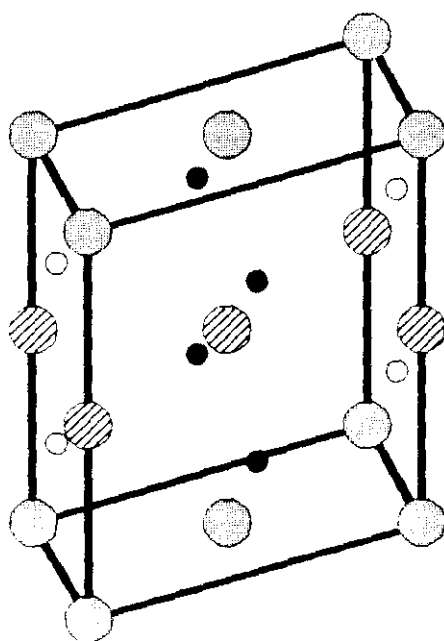
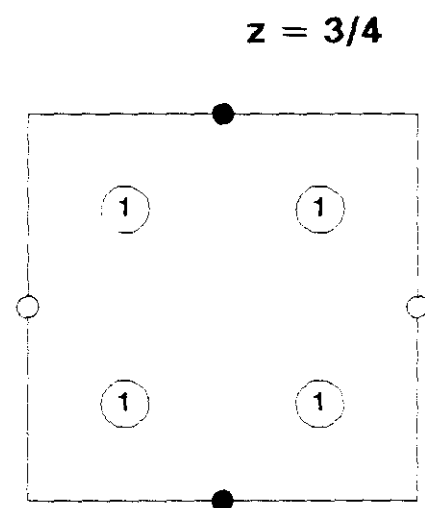
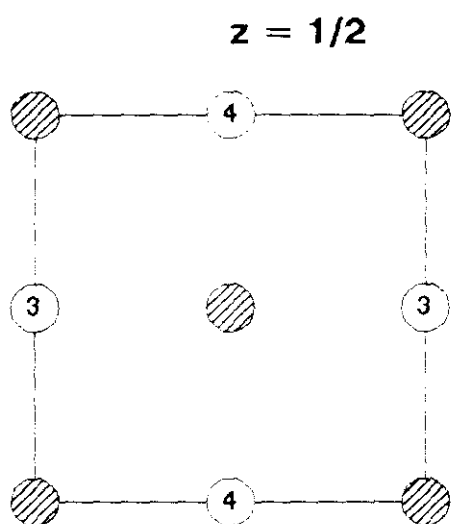
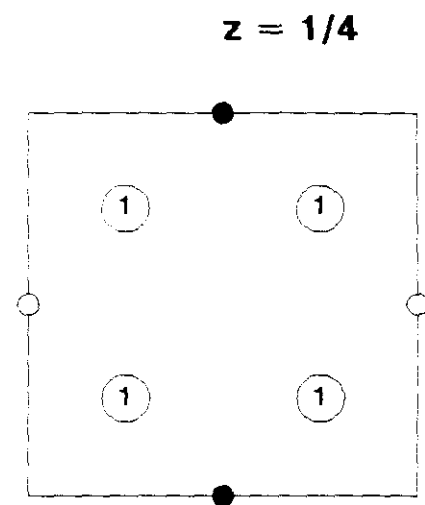
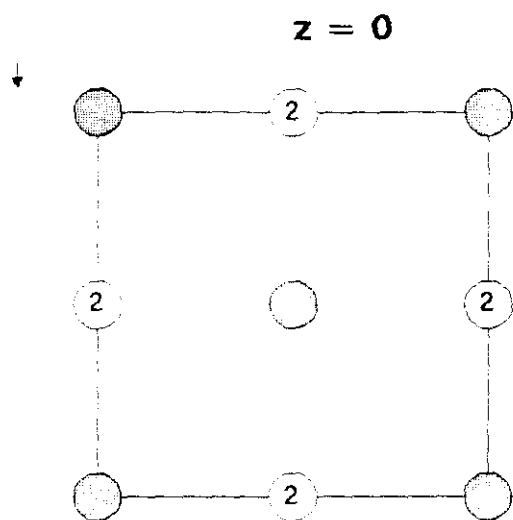


Figura IV.2.6.- Modelo estructural propuesto suponiendo que los átomos de Te y Mg están ordenados por filas



Tabla IV.2.5.- Posiciones y coordenadas atómicas en el grupo espacial *Pmmm* (No. 47).

Atomo	Posición	x	y	z
La	1 $\underline{a}$	0.0	0.0	0.0
La	1 $\underline{f}$	0.5	0.5	0.0
Na	1 $\underline{c}$	0.0	0.0	0.5
Na	1 $\underline{h}$	0.5	0.5	0.5
Te	2 $\underline{s}$	0.5	0.0	0.262
Mg	2 $\underline{r}$	0.0	0.5	0.262
O(1)	8 $\underline{a}$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$
O(2)	1 $\underline{e}$	0.0	0.5	0.0
O(3)	1 $\underline{b}$	0.5	0.0	0.0
O(4)	1 $\underline{g}$	0.0	0.5	0.5
O(5)	1 $\underline{d}$	0.5	0.0	0.5

En la figura IV.2.7a, se presenta el perfil teórico de difracción de rayos X para esta suposición. Si comparamos éste con el correspondiente a  $\text{NaLaMgTeO}_6$ , se observan las siguientes diferencias entre ellos:

- 1.- Aparición de nuevas reflexiones a valores de espaciados de 5.8 y 3.17 Å bastante intensas, que no aparecen o son de menor intensidad en el diagrama de  $\text{NaLaMgTeO}_6$ .
- 2.- La reflexión correspondiente a 4.54 Å no aparece al igual que otras para valores de  $2\theta$  superiores a  $30^\circ$ .

Por lo tanto, está hipótesis tampoco será válida.

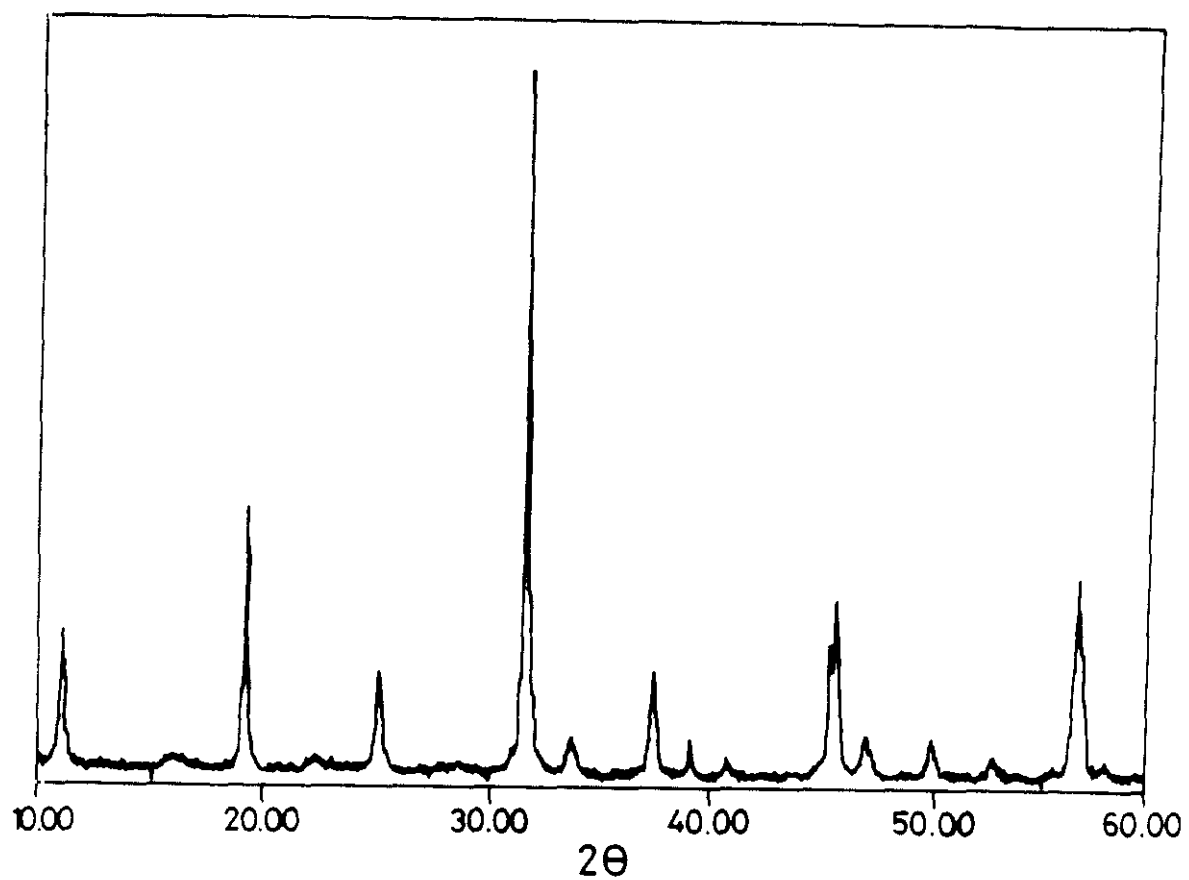
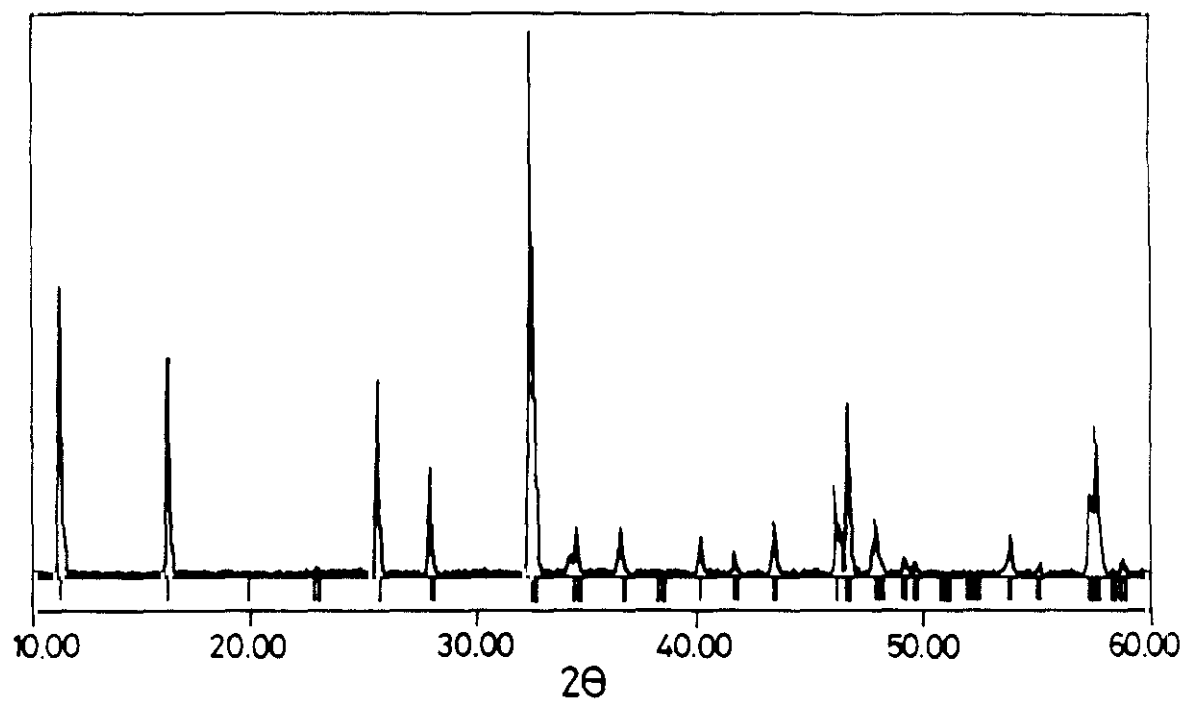


Figura IV.2.7. - a) Perfil de difracción teórico suponiendo los átomos de Te y Mg están ordenados por filas a lo largo del eje  $c$ ,  
 b) perfil de difracción de rayos X observado para  $\text{NaLaMgTeO}_6$ .

c) Los átomos de Te y Mg están ordenados por capas a lo largo de la dirección  $c$ .

El grupo espacial ortorrómbico  $Pba2$  (No. 32) es compatible con este supuesto. Las posiciones y coordenadas atómicas quedan recogidas en la tabla IV.2.6.

Tabla IV.2.6.- Posiciones y coordenadas atómicas en el grupo espacial  $Pba2$ .

Atomo	Posición	x	y	z
La	$2a$	0.0	0.0	$\approx 0.0$
Na	$2a$	0.0	0.0	$\approx 0.5$
Te	$2b$	0.0	0.5	$\approx 0.25$
Mg	$2b$	0.0	0.5	$\approx 0.75$
O(1)	$4c$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$
O(2)	$4c$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$	$\approx 0.75$
O(3)	$2b$	0.0	0.5	$\approx 0.0$
O(4)	$2b$	0.0	0.5	$\approx 0.5$

En la figura IV.2.8 se presenta el modelo de dicho supuesto y en la figura IV.2.9a se indica el perfil teórico correspondiente. La principal característica de este diagrama de difracción de rayos X, es el aumento en intensidad de las reflexiones de 7,9 y 3.51 Å y la ausencia de la reflexión a 4.54 Å.

Por consiguiente, la disposición prevista de los átomos de Te y Mg no puede ser la correcta.

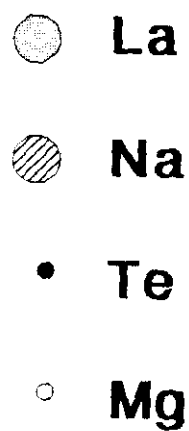
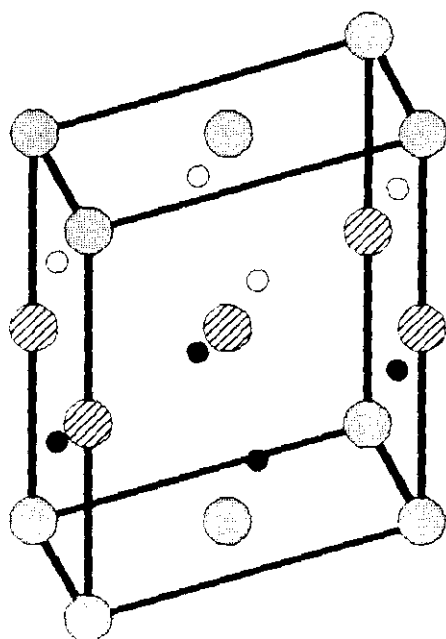
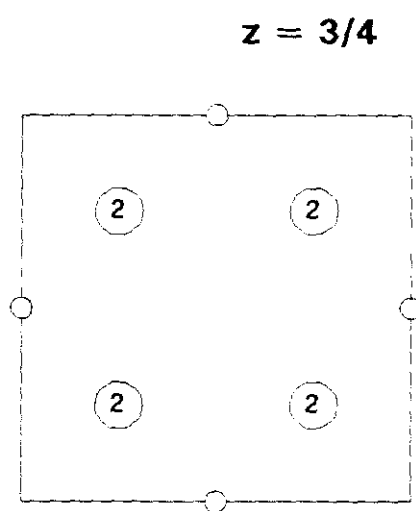
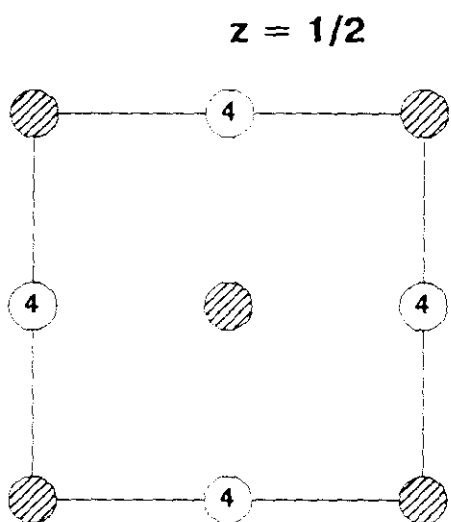
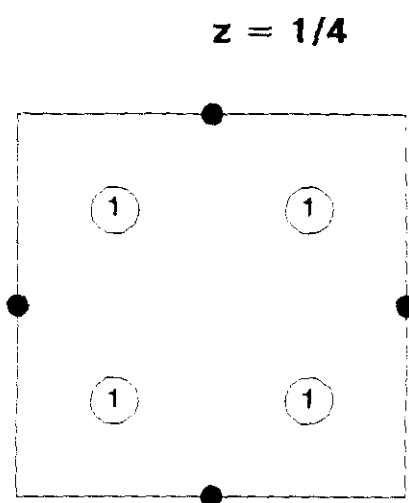
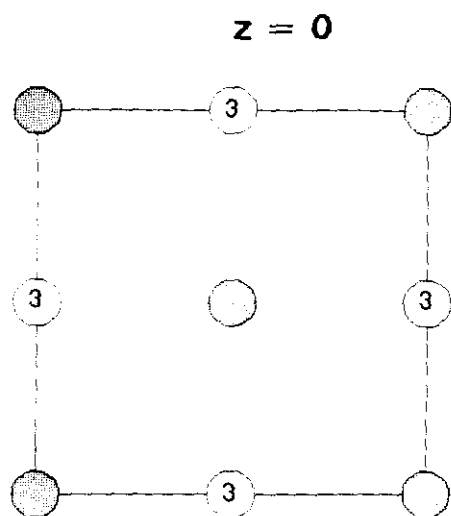
**b**

Figura IV.2.8.- Modelo estructural suponiendo los átomos de Te y Mg ordenados por capas a lo largo de la dirección  $c$ .

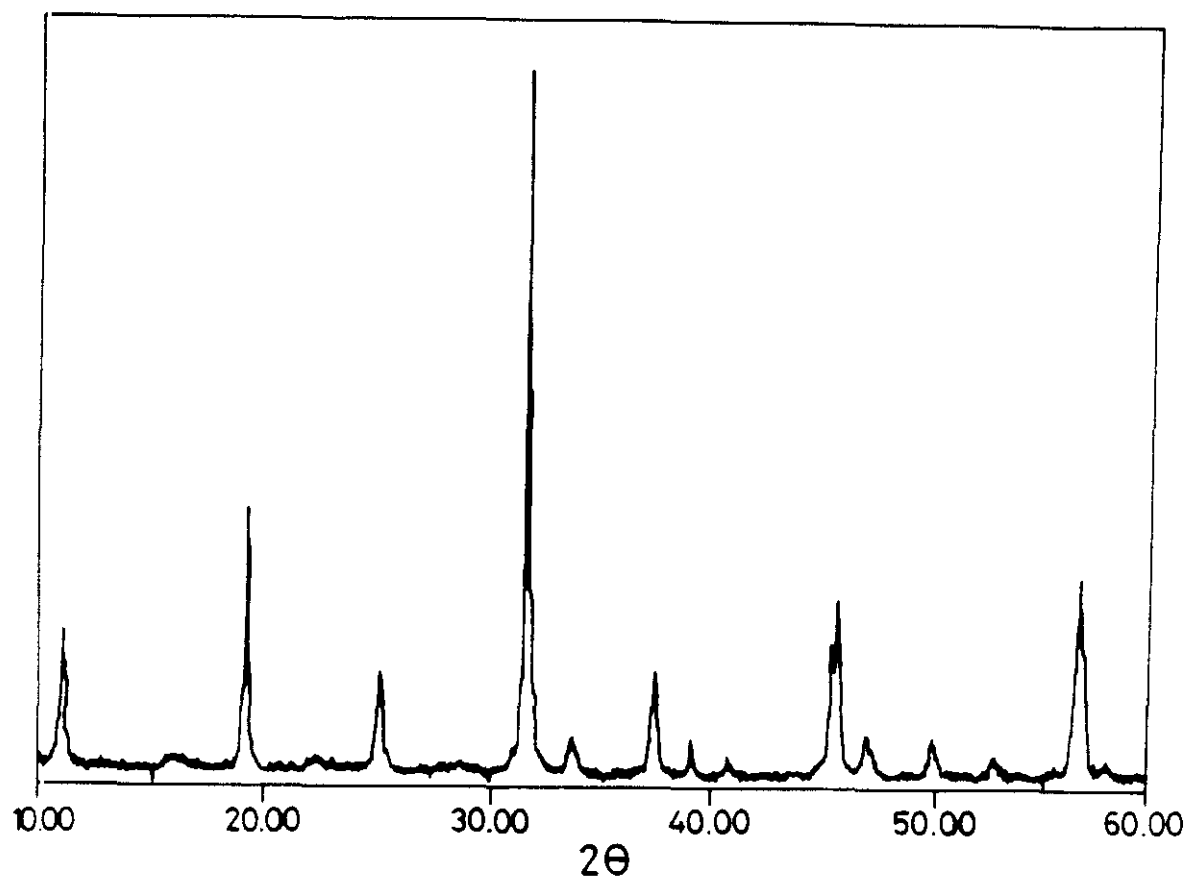
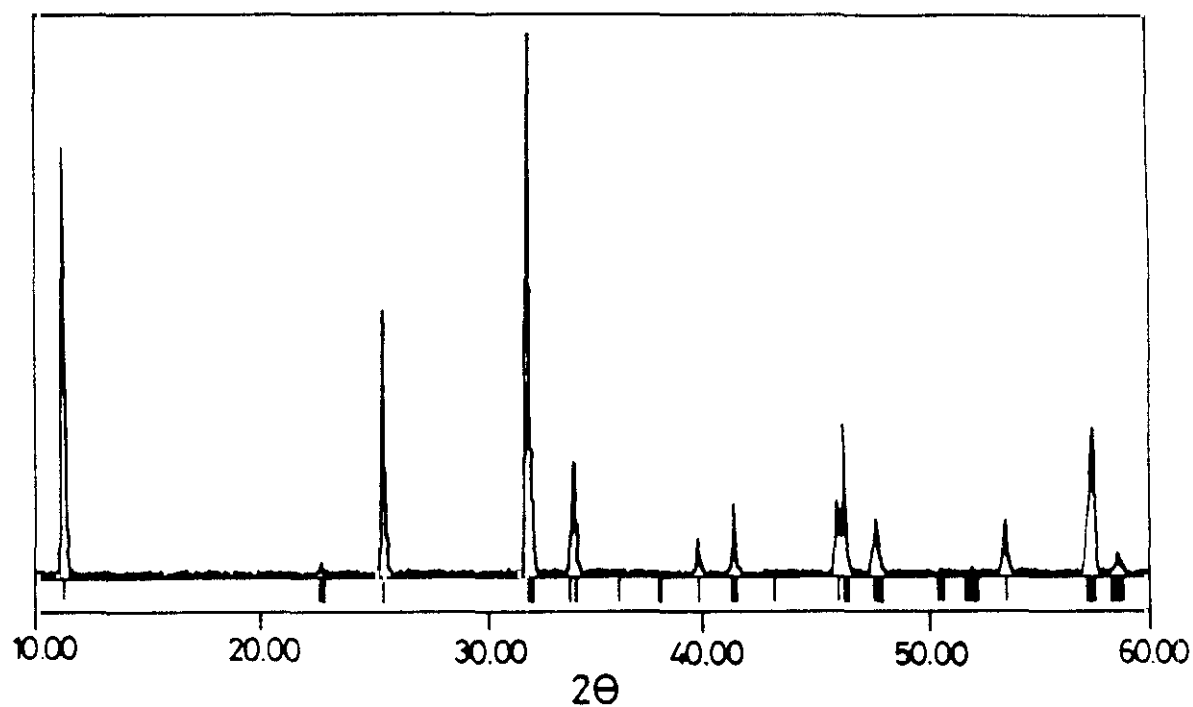


Figura IV.2.9.- a) Perfil de difracción teórico suponiendo que los átomos de Te y Mg están ordenados por capas a lo largo del eje  $c$ , -b) perfil de difracción de rayos X observado para  $\text{NaLaMgTeO}_6$ .

d) Átomos de Te y Mg ordenados de manera alternada.

Esta es una situación similar a las ya comentadas en el capítulo IV.1 de la presente Memoria para los materiales  $MLnLiTeO_6$ . La única diferencia existente entre éstos y el caso que nos ocupa será la disposición de los átomos en el subretículo A de las perovskitas. En la figura IV.2.10 se presenta un esquema de esta disposición.

Compatibles con las extinciones observadas encontramos los grupos espaciales ortorrómbicos  $Pmmn$  (No. 59, origen en  $1/4, 1/4, z$ ) y  $P2_12_12$  (No. 18). En ambos casos se obtienen resultados similares y en la figura IV.2.11a se presenta el perfil teórico de difracción de rayos X correspondiente al grupo espacial  $P2_12_12$ . En la Tabla IV.2.7 se recogen las posiciones y coordenadas atómicas.

Tabla IV.2.7.- Posiciones y coordenadas atómicas en el grupo espacial  $P2_12_12$

Atomo	Posición	x	y	z
La	$2a$	0.0	0.0	$\approx 0.0$
Na	$2a$	0.0	0.0	$\approx 0.5$
Te	$2b$	0.0	0.5	$\approx 0.25$
Mg	$2b$	0.0	0.5	$\approx 0.75$
O(1)	$4c$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$
O(2)	$4c$	$\approx 0.25$	$\approx 0.75$	$\approx 0.75$
O(3)	$2b$	0.0	0.5	$\approx 0.0$
O(4)	$2b$	0.0	0.5	$\approx 0.5$

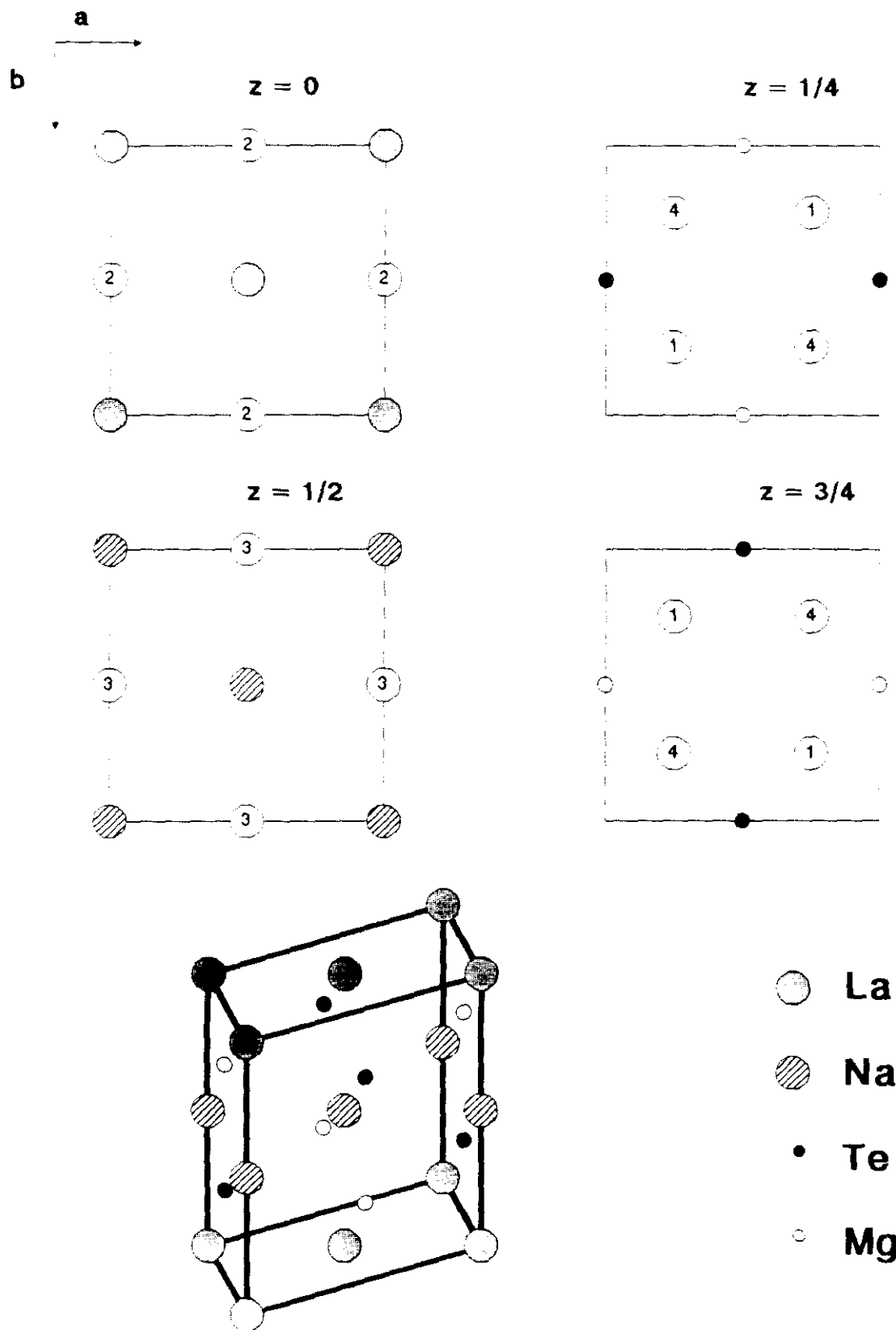


Figura IV.2.10.- Modelo estructural suponiendo que los átomos de Te y Mg se colocan de manera alternada.

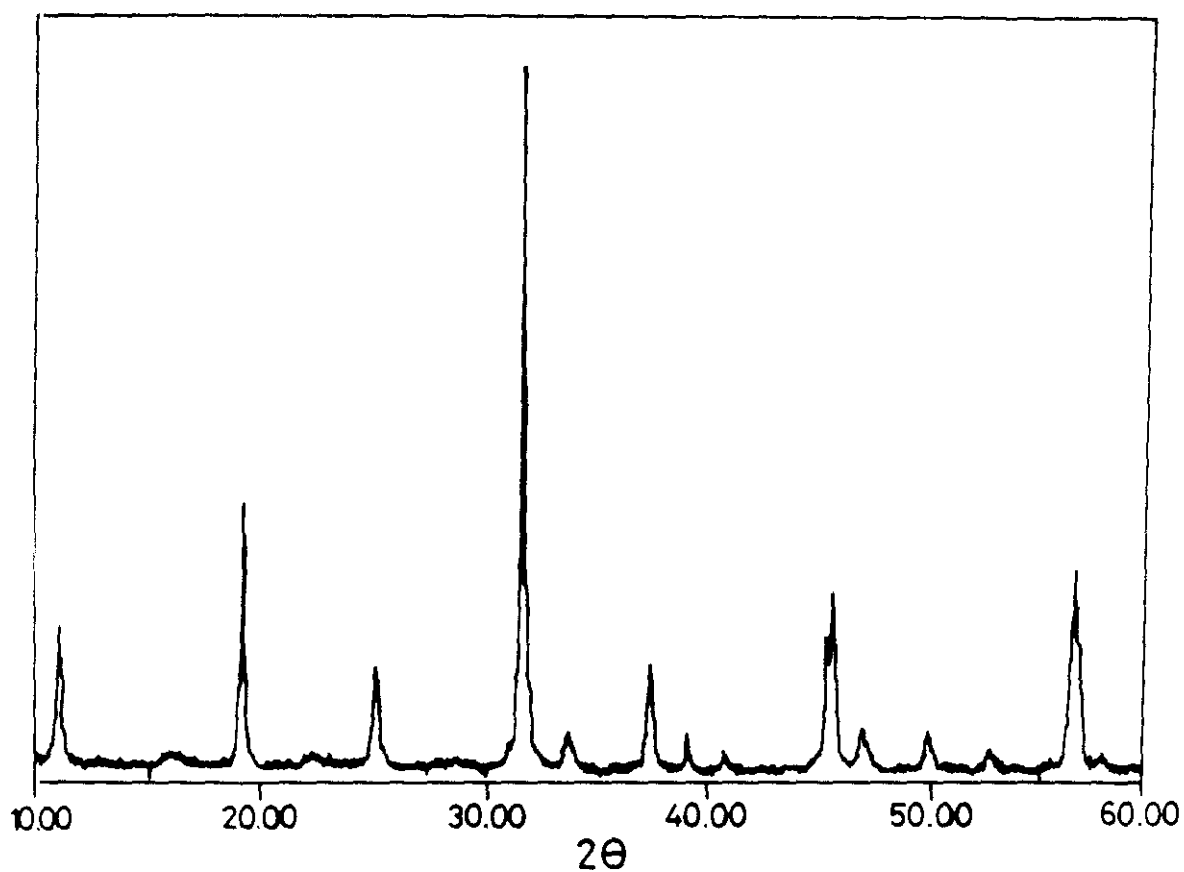
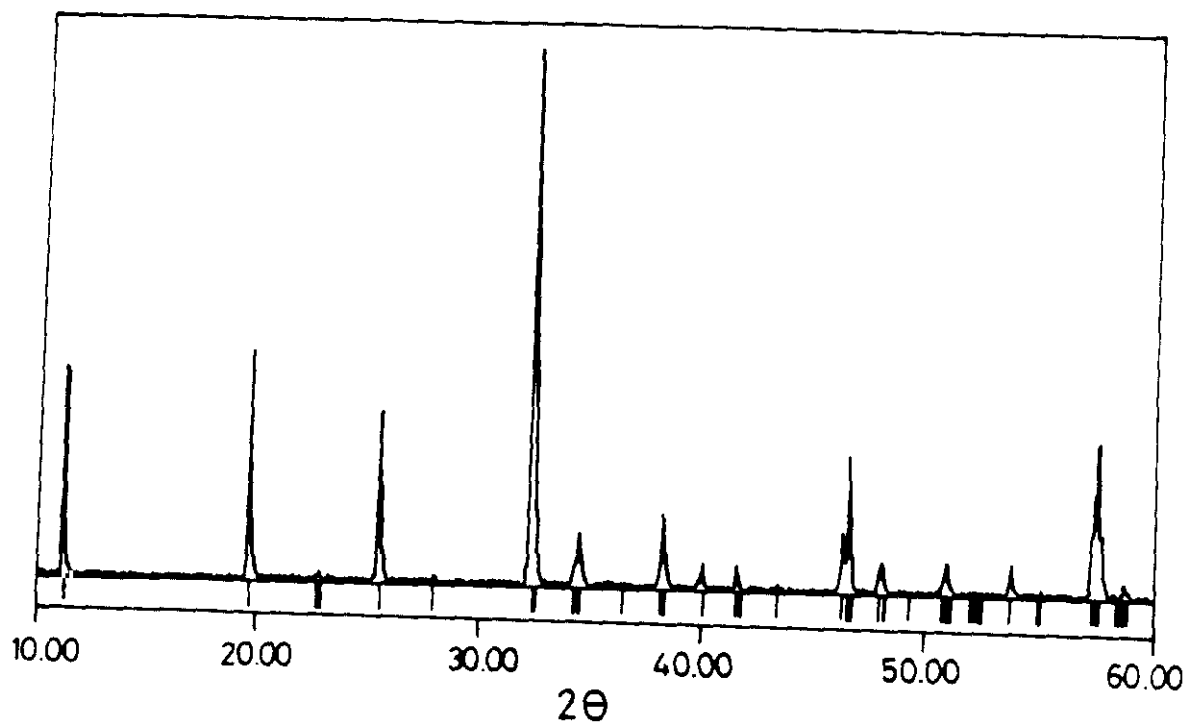


Figura IV.2.11.- a) Perfil de difracción teórico suponiendo que los átomos de Te y Mg están ordenados de manera alternada, b) perfil de difracción de rayos X observado para  $\text{NaLaMgTeO}_6$ .



Comparando el perfil de difracción de rayos X de  $\text{NaLaMgTeO}_6$  con el teórico, no se observan diferencias significativas. Por consiguiente, el refinamiento estructural por el método de Rietveld en ambos grupos espaciales conduce a resultados similares. No obstante, la validez de estos supuestos no queda plenamente confirmada como consecuencia de que los factores de acuerdo obtenidos son bastante elevados.

Consecuentemente, cabe admitir que la estructura no puede describirse a partir de los grupos espaciales considerados. Además, si los cationes Na y La, por una parte, y los aniones O(3) y O(4), por otra, se situaran en las coordenadas supuestas (tabla IV.2.7), semejantes en ambos grupos espaciales, la coordinación de los cationes debería ser 12. Sin embargo, en el apartado anterior (IV.1), hemos establecido que cuando el tamaño de los cationes A es pequeño con respecto al del anión óxido, se producen inclinaciones de los octaedros  $\text{BO}_6$ , pasando dichos cationes A a entornos de coordinación 8. Estas consideraciones obligan a replantear la asignación del grupo espacial.

De acuerdo con la condición de reflexión  $0k0$ :  $k=2n$ , serían posibles los grupos espaciales  $P2_1$  y  $P2_1/m$ .

En la figura IV.2.12, se representa de manera esquemática el modelo estructural de las perovskitas  $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$  de simetría monoclinica y grupo espacial  $P2_1/n$  (en el plano  $ab$ ) para distintos valores de  $z$  (trazo continuo). En esta figura, se puede observar que a través de un desplazamiento de  $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$  obtendríamos la disposición de los átomos en el grupo espacial  $P2_1$ . En la figura IV.2.13 se presenta el perfil de difracción teórico teniendo en cuenta esta distribución, no observándose diferencias significativas entre éste y el experimental. Las posiciones y coordenadas atómicas en el grupo espacial  $P2_1/m$  se encuentran recogidas en la tabla IV.2.8.

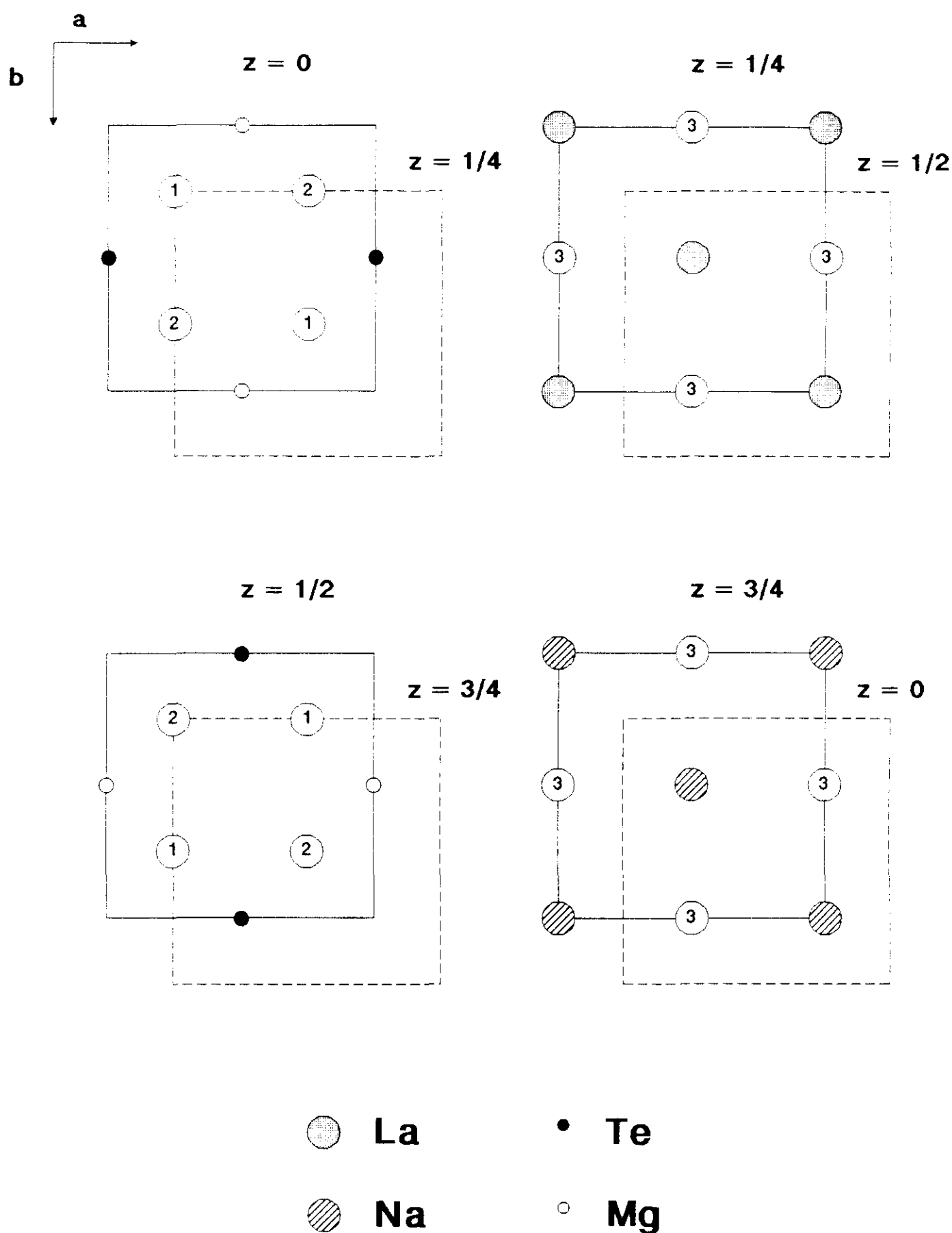


Figura IV.2.12.- Modelo estructural de las perovskitas  $AA'BB'O_6$  en el grupo espacial  $P2_1/n$  (trazo continuo) y su relación en el grupo espacial  $P2_1/m$  (trazo discontinuo)

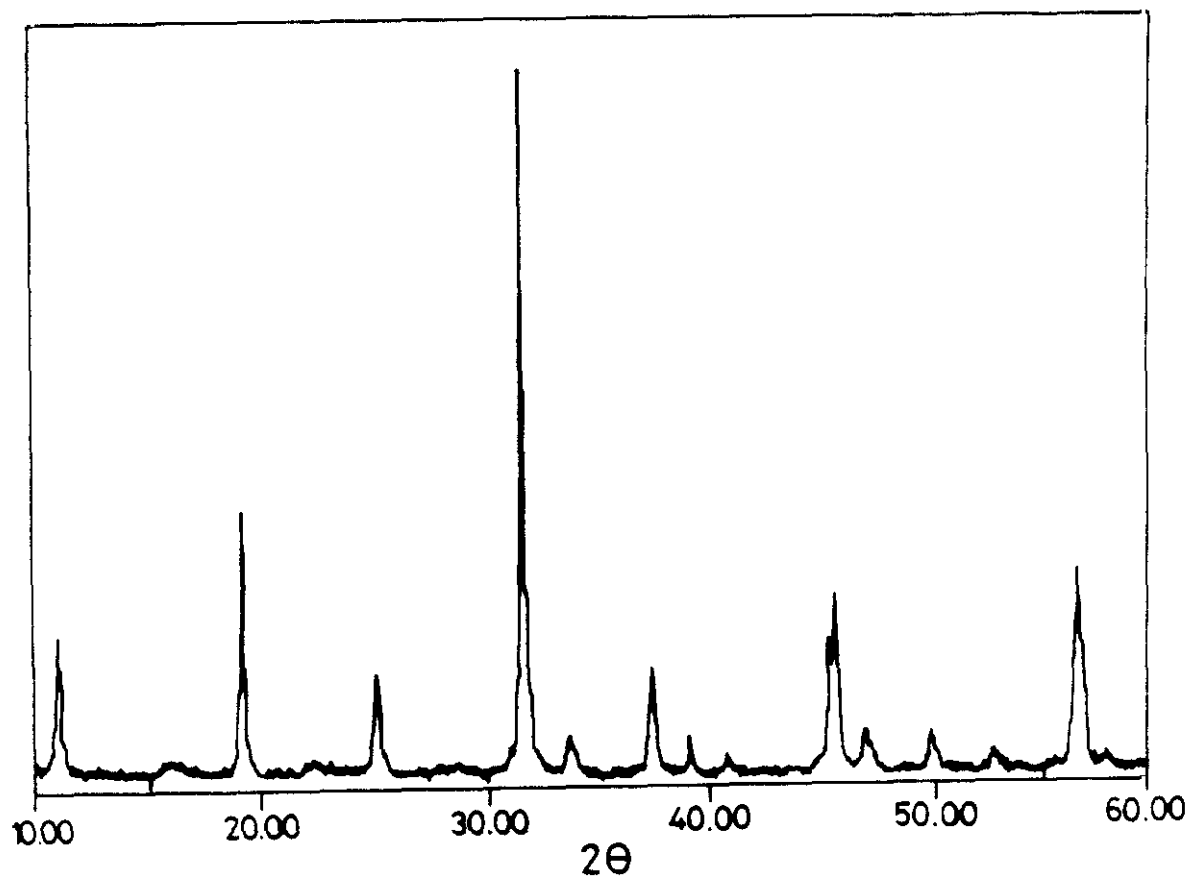
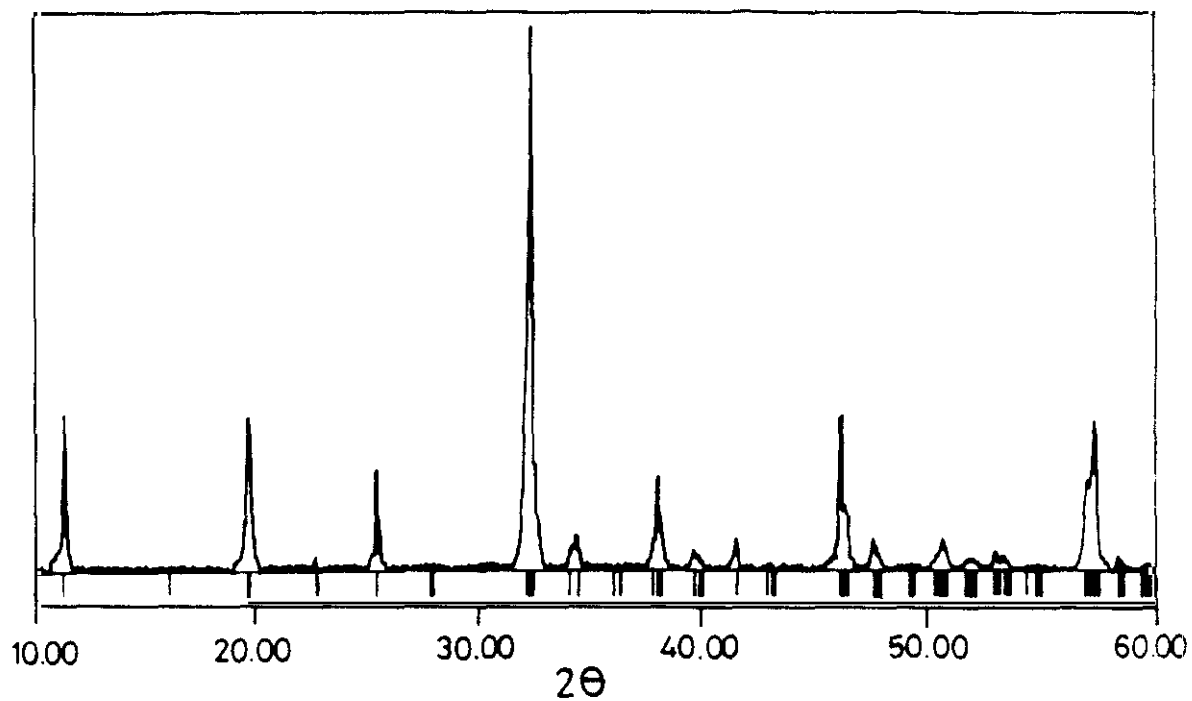


Figura IV.2.13.- a) Perfil de difracción teórico suponiendo que los átomos de Te y Mg están ordenados de manera alternada en el grupo espacial  $P2_1/m$ , b) perfil de difracción de rayos X observado para  $\text{NaLaMgTeO}_6$ .

Tabla IV.2.8.- Posiciones y coordenadas atómicas en el grupo espacial  $P2_1/m$

Atomo	Posición	x	y	z
La	2e	$\approx 0.25$	0.25	$\approx 0.0$
Na	2e	$\approx 0.25$	0.25	$\approx 0.5$
Te	2e	$\approx 0.75$	0.25	$\approx 0.75$
Mg	2e	$\approx 0.75$	0.25	$\approx 0.25$
O(1)	4f	$\approx 0.5$	$\approx 0.5$	$\approx 0.75$
O(2)	4f	$\approx 0.0$	$\approx 0.0$	$\approx 0.25$
O(3)	2e	$\approx 0.75$	0.25	$\approx 0.5$
O(4)	2e	$\approx 0.75$	0.25	$\approx 0.0$

Sin embargo, debe admitirse que las limitaciones indicadas de la propia técnica de difracción de rayos X -que indican valores todavía relativamente elevados para los factores de acuerdo- son susceptibles de mejora mediante difracción de neutrones; si bien el modelo estructural propuesto parece suficientemente aceptable.

El número de átomos metálicos en la unidad asimétrica es comparable al número de átomos de oxígeno; debido a que éstos tienen un factor de difusión pequeño, necesariamente el refinamiento de las coordenadas atómicas a partir de los datos de difracción de rayos X es algo impreciso. A pesar de la relativa imprecisión en las coordenadas atómicas, estos resultados se interpretan razonablemente en los grupos espaciales  $P2_1$  ó  $P2_1/m$ . En la figura IV.2.14 se representa el modelo estructural idealizado. En este modelo se ordenan en planos alternativos los cationes Na y La, a lo largo del eje  $c$ , de acuerdo con lo comentado en la hipótesis a) anterior: la línea a 7.9 Å y la intensidad relativa de la línea a 3.51 Å que se manifiesta en la figura IV.2.13, corroboran lo dicho.



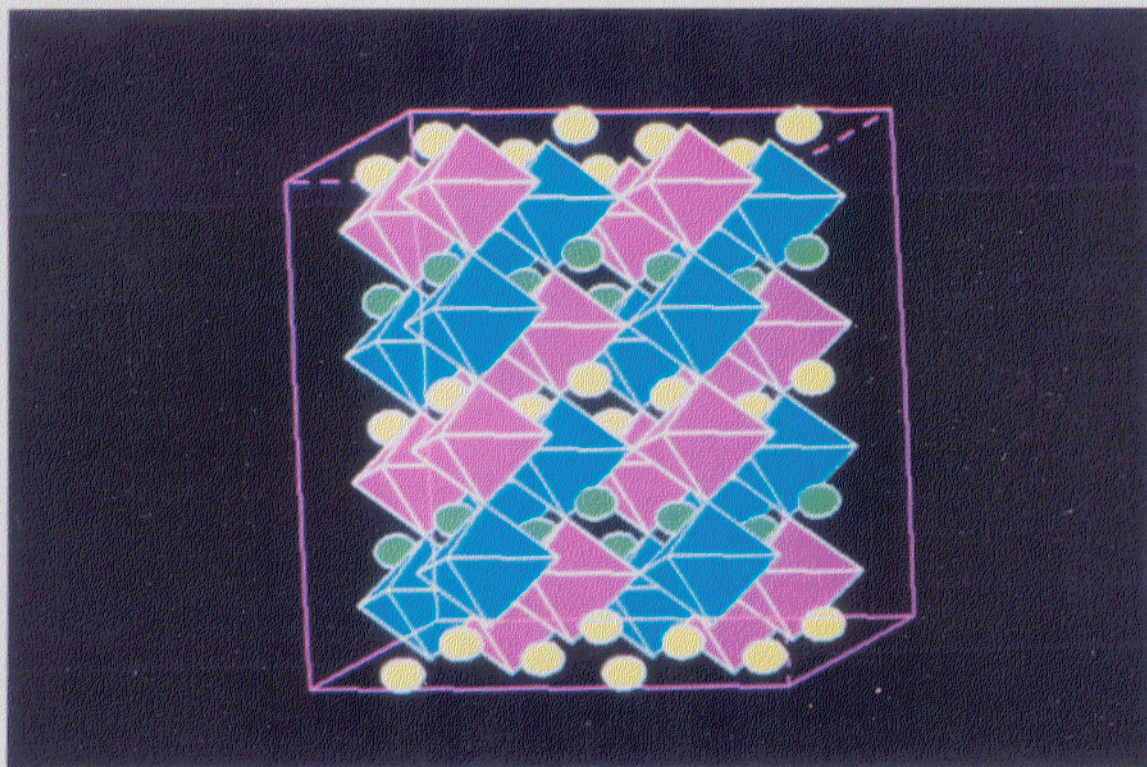


Figura IV.2.14.- Modelo estructural idealizado de  $\text{MLaMgTeO}_6$ .  $\text{MgO}_6$ :  
 poliedros malva,  $\text{TeO}_6$ : poliedros azules.  $\text{M}^+$ : bolas amarillas,  
 $\text{La}^{3+}$ : bolas verdes.



Por otra parte, el modelo estructural real se obtendría a partir del representado en la figura IV.2.14 considerando la necesaria inclinación de los octaedros  $\text{BO}_6$  sobre las direcciones  $[001]$  y  $[110]$ , que implicaría la reducción de la coordinación entorno a los cationes A. Manteniendo las coordenadas de los cationes B, los A se desplazan entorno a  $\underline{x}$  y  $\underline{z}$  (en  $P2_1/m$ ) o variando sus tres coordenadas (en  $P2_1$ ), como consecuencia de encontrarse en posiciones generales. Todos los oxígenos de los poliedros  $\text{BO}_6$  se reordenarán en el espacio definiendo los nuevos poliedros  $\text{AO}_8$ . Ambas translaciones atómicas resultan compatibles con los grupos espaciales considerados: se cumplen las condiciones de extinción y la equivalencia por simetría entre las posiciones generales ocupadas. Estos criterios, como antes se indicó, excluían los grupos espaciales ortorrómbicos.

Puede concluirse, por tanto, que los datos de difracción de rayos X para los compuestos  $\text{MLaMgTeO}_6$  ( $M = \text{Na}$  y  $\text{K}$ ) avalan la estructura idealizada de la figura IV.2.14.

*- Difracción de electrones y microscopía electrónica.*

Se ha realizado el estudio microestructural de los materiales  $\text{MLaMgTeO}_6$  ( $M = \text{Na}$  y  $\text{K}$ ) mediante difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución.

En la figura IV.2.14 se presenta el diagrama de difracción de electrones del compuesto  $\text{NaLaMgTeO}_6$  a lo largo del eje de zona  $[001]$  de la perovskita cúbica. Aunque este diagrama se puede indexar en base a una perovskita cúbica de parámetro doble, la correspondiente imagen de alta resolución (figura IV.2.15b) sugiere una situación muy diferente. En dicha micrografía pueden determinarse valores de espaciados de  $5.7 \times 5.7 \text{ \AA}$ , en la zona denominada como A; también hemos determinado distancias de  $7.9$  y  $7.9 \text{ \AA}$  en las zonas denominadas como B y C; estas dos últimas tienen orientaciones diferentes. Por consiguiente, el diagrama de difracción de electrones representado en la figura IV.2.15 corresponde a la intersección de los tres dominios.

Esto se confirma por los diagramas de difracción de electrones del material  $\text{KLaTeMgO}_6$ , figura IV.2.15. En ella se observa la difracción de electrones para un mismo cristal y con igual orientación, pero tomado en zonas diferentes. En ningún caso hemos conseguido separar el diagrama de difracción correspondiente a la zona (A); sin embargo éste está siempre visible en las micrografías correspondientes.

El "multitwinning" (o crecimiento múltiple del cristal con orientaciones diferentes) observado en estos materiales, ya había sido comentado para el compuesto  $\text{SrPrLiTeO}_6$ , capítulo IV.1.2 de la presente Memoria.

Resultados similares se han encontrado para perovskitas de estequiometría  $\text{ABO}_3$  (González-Calbet, 1986), donde se relaciona la presencia de "twinning" con el ángulo de inclinación. En los materiales que nos ocupan,  $\text{AA'BB'O}_6$ , también podemos relacionar la presencia de "twinning" con los ángulos de inclinación de los octaedros. De hecho, observamos cómo en la perovskita  $\text{SrPrLiTeO}_6$ , que presenta ángulos de rotación pequeños, el "multitwinning" se manifiesta en todos los cristales observados; sin embargo en  $\text{CaPrLiTeO}_6$ , con ángulos de rotación grandes, el "multitwinning" no se aprecia.

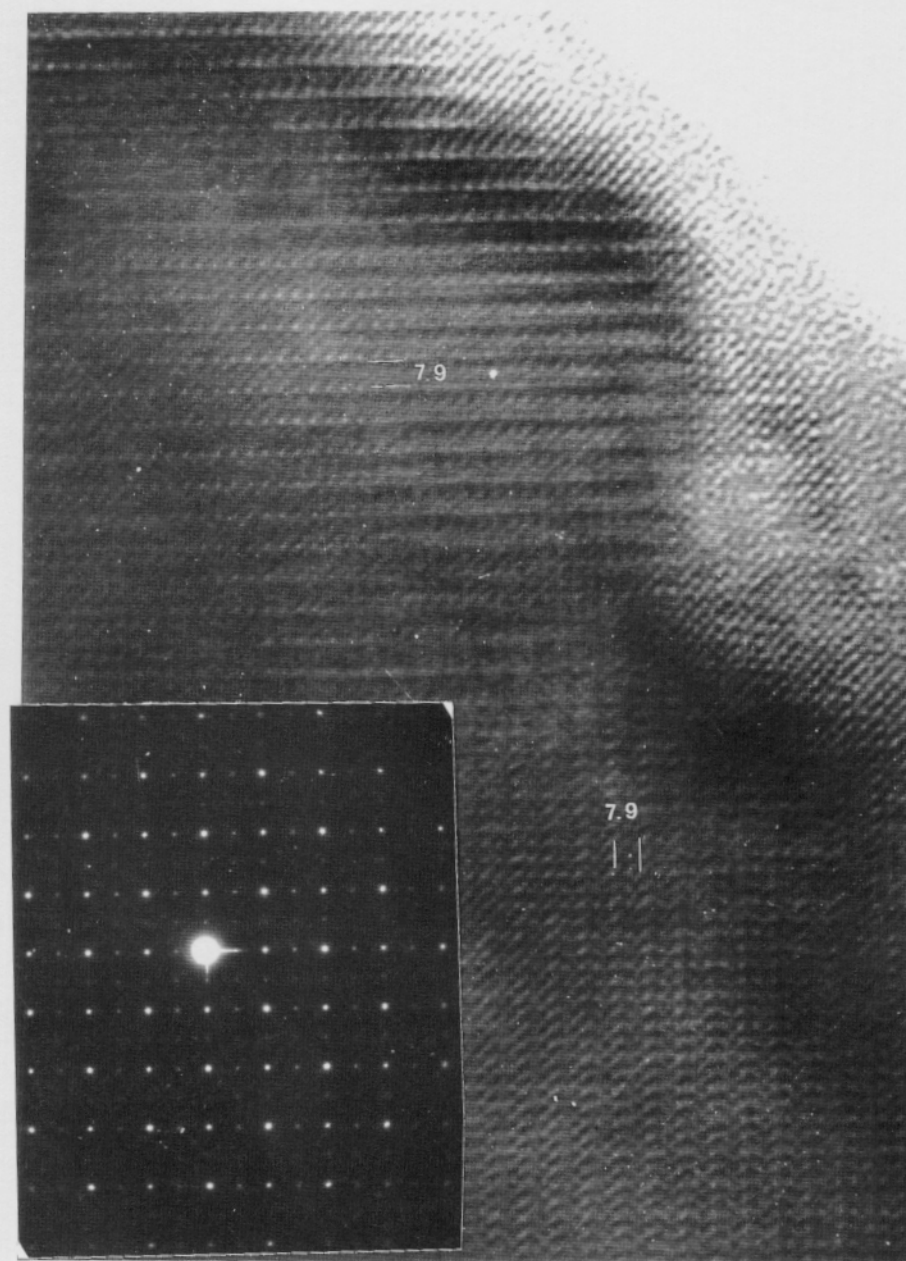


Figura IV.2.14.-a) Difracción de electrones a lo largo del eje de zona  $[001]_c$  de la perovskita cúbica. b) Imagen correspondiente del material  $\text{NaLaMgTeO}_6$



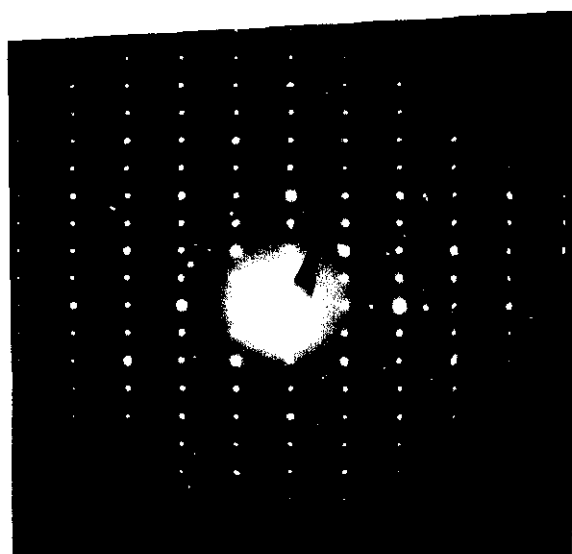
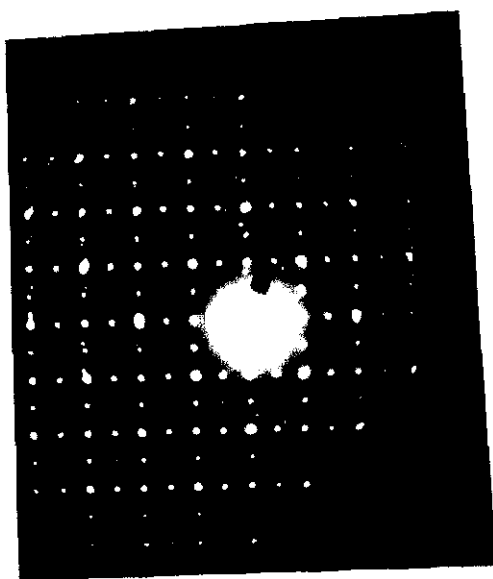


Figura IV.2.15. -a) Difracción de electrones a lo largo del eje de zona  $[001]_c$  de la perovskita cúbica. b) Difracción de electrones correspondiente al dominio B.

En los materiales  $\text{MLaMgTeO}_6$  ( $M = \text{Na}$  y  $\text{K}$ ) todos los cristales observados manifiestan la presencia de "twinning". Por lo tanto, cabe esperar que estos compuestos tienen ángulos de inclinación pequeños. Este hecho es compatible, por otra parte, con los valores de los radios iónicos de los cationes A. Cuando éstos son relativamente grandes, los ángulos de inclinación de los octaedros  $\text{BO}_6$  son menores y el efecto de "twinning" es más notorio. Así, en  $\text{NaLaMgTeO}_6$  se registra una situación análoga a la de  $\text{SrLaLiTeO}_6$  y, con mayor motivo, dicho efecto también aparece en  $\text{KLaMgTeO}_6$ .

*- Espectroscopía de absorción en el infrarrojo.*

Se han obtenido los espectros de absorción en el infrarrojo de los materiales  $\text{MLaMgTeO}_6$  ( $M = \text{Na}$  y  $\text{K}$ ). En la figura IV.2.17 se presentan los espectros de las muestras  $\text{BaLaLiTeO}_6$  y  $\text{NaLaMgTeO}_6$ . En la fase cúbica  $\text{BaLaLiTeO}_6$ , se observan dos bandas fuertes centradas a 670 y 410  $\text{cm}^{-1}$ , cuya asignación ya se ha comentado en el capítulo IV.1.2 de la presente Memoria. Sin embargo, el espectro correspondiente a la fase monoclinica  $\text{NaLaMgTeO}_6$  es más complicado. Las dos absorciones fuertes que aparecen centradas sobre 705 y 440  $\text{cm}^{-1}$  se pueden asignar a los modos internos de vibración de los octaedros  $\text{BO}_6$ . Las bandas extras que aparecen, relacionadas con un desdoblamiento de los modos degenerados, sería consecuencia de la distorsión monoclinica (Blasse, 1974).

Las dos bandas que aparecen centradas a 840 y 770  $\text{cm}^{-1}$  se pueden asignar a los modos de vibración B-O; no obstante, en el caso de octaedros regulares, no se espera que aparezcan bandas a frecuencias tan altas. Este hecho, ya se observaba en compuestos con estructuras relacionadas con la perovskita (Blasse, 1974). En  $\text{NaLaTiO}_4$  aparece una fuerte absorción a 900  $\text{cm}^{-1}$ , la cual está ausente en  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Por lo tanto, las absorciones que aparecen a altas frecuencias parecen deberse a la distribución en superestructura de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{La}^{3+}$ , la cual produce una distribución irregular de carga positiva que distorsiona el entorno octaédrico definido por los oxígenos.

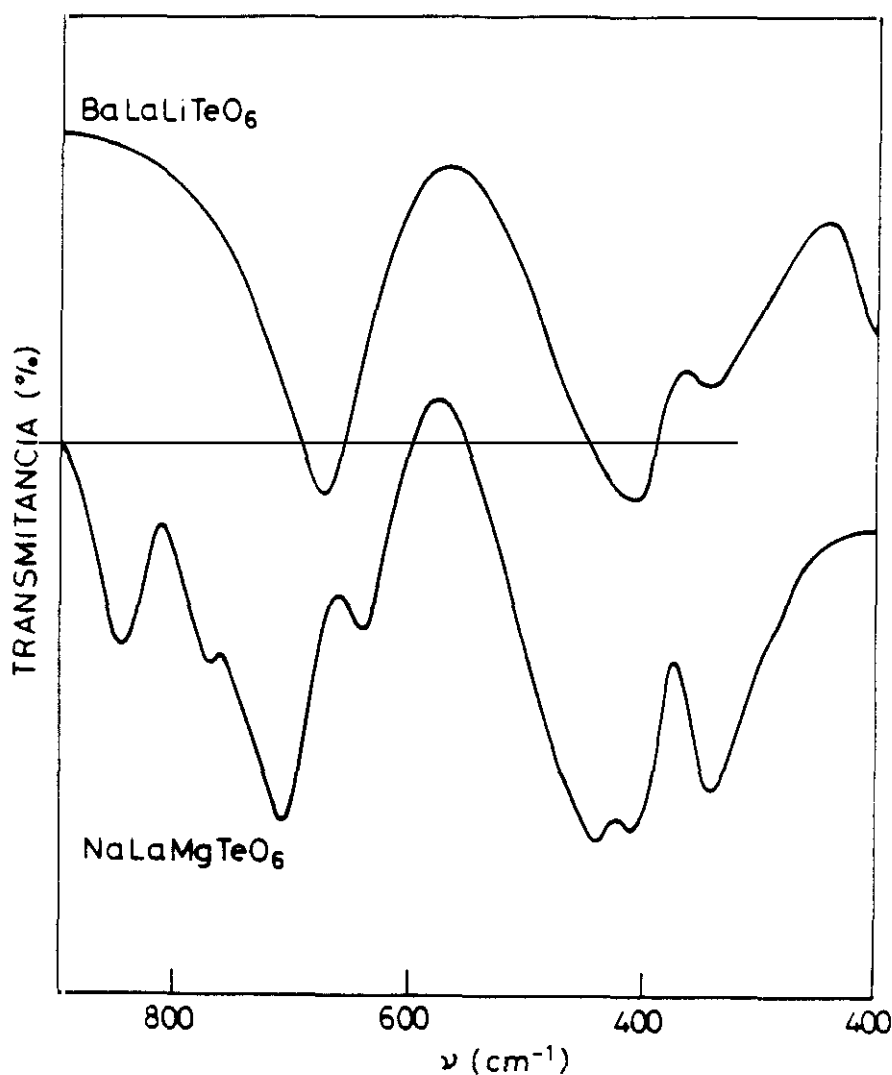


Figura IV.2.16. - Espectros de absorción en el infrarrojo de los materiales  $\text{BaLaLiTeO}_6$  y  $\text{NaLaMgTeO}_6$

En consecuencia, los espectros de absorción en el infrarrojo de los materiales estudiados también son compatibles con el ordenamiento en capas de los iones  $M^+$  (Na y K) y  $La^{3+}$  en las posiciones A de la estructura perovskita.

V. - OXIDOS MIXTOS DE Sb(V) CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

### V.1. - $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ y $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

#### V.1.1. - Síntesis.

La síntesis de los óxidos mixtos  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$  y  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$  se ha realizado por reacción en estado sólido a partir de los reactivos comerciales  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{Ln} = \text{La}$  y  $\text{Nd}$ ),  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (tabla II.8.2) que se molturaron hasta la obtención de una mezcla homogénea. Esta se sometió a un primer tratamiento de 773 K durante 24 horas con el fin de descomponer los nitratos y oxidar el antimonio y, posteriormente, se aplicó un segundo tratamiento térmico de 1073 K durante 6 horas.

Estos materiales se han obtenido en forma polvo muy bien cristalizado;  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$  de color blanco y  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$  malva.

#### V.1.2. - Caracterización estructural.

##### - Difracción de rayos X.

Los materiales obtenidos en forma policristalina se han caracterizado mediante difracción de rayos X por el método de polvo. En los diagramas de difracción de rayos X se observa que ambos materiales son isoestructurales. En la tabla V.1.1, a modo de ejemplo se indican los índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados y las intensidades relativas de la nueva fase,  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ , que resulta ser isoestructural con  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$  (López, 1990). Las extinciones sistemáticas observadas;  $h0l$  para  $h+l = 2n+1$  y  $0k0$  para  $k = 2n+1$ , son compatibles con el grupo espacial  $P2_1/n$  (No. 14), en ambos casos.

Tabla V.1.1.- Índices de Miller, espaciados reticulares observados  
y calculados de  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

h k l	$d_c^*$	$d_o$	I/I <sub>o</sub>
0 1 1	4.645	4.644	28
1 0 1	4.582]	4.577	24
1 0 $\bar{1}$	4.560]		
1 1 0	4.002]	3.999	15
0 0 2	3.967]		
1 1 1	3.578]	3.574	11
1 1 $\bar{1}$	3.568]		
0 2 0	2.865	2.861	28
1 1 2	2.823]	2.817	100
1 1 $\bar{2}$	2.812]		
2 0 0	2.796]		
0 2 1	2.694	2.694	9
1 2 1	2.429]	2.427	10
1 2 $\bar{1}$	2.426]		
0 1 3	2.401]	2.399	17
2 1 1	2.399]		
1 0 3	2.396]		
2 1 $\bar{1}$	2.392]		
1 0 $\bar{3}$	2.386]		
0 2 2	2.322	2.321	9
2 0 2	2.291]	2.286	8
2 0 $\bar{2}$	2.280]		
1 1 3	2.210]	2.206	6
1 1 $\bar{3}$	2.203]		
2 2 0	2.001	2.001	27
0 0 4	1.984	1.984	18
0 2 3	1.943]	1.941	12
2 2 1	1.942]		
2 2 $\bar{1}$	1.938]		

Tabla V.1.1.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares observados y calculados de  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

$h\ k\ l$	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
0 3 1	1.857	1.855	3
1 2 3	1.838]	1.837	5
1 2 $\bar{3}$	1.833]		
2 1 3	1.826]		
2 1 $\bar{3}$	1.817]		
3 0 1	1.817]	1.816	6
3 0 $\bar{1}$	1.812]		
1 3 0	1.807]		
2 2 2	1.789]		
2 2 $\bar{2}$	1.784]	1.774	6
1 1 4	1.780]		
1 1 $\bar{4}$	1.775]		
3 1 0	1.773]		
1 3 1	1.763]	1.762	11
1 3 $\bar{1}$	1.761]		
3 1 1	1.732]	1.731	3
3 1 $\bar{1}$	1.728]		
1 3 2	1.646]	1.644	13
1 3 $\bar{2}$	1.644]		
0 2 4	1.631]	1.630	16
2 0 4	1.622]		
3 1 2	1.621]	1.618	25
3 1 $\bar{2}$	1.615]		
2 0 $\bar{4}$	1.614]		
2 2 3	1.599]	1.597	5
2 2 $\bar{3}$	1.593]		
0 3 3	1.548]	1.547	4
2 3 1	1.548]		
2 3 $\bar{1}$	1.546]		



Tabla V.1.1.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados  
reticulares observados y calculados de  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

h k l	$d_c^*$	$d_o$	I/I <sub>o</sub>
3 2 $\bar{1}$	1.532]		
0 1 5	1.529]		
1 0 5	1.529]	1.529	6
3 0 3	1.527]		
1 0 $\bar{5}$	1.525]		
1 3 3	1.493]	1.492	6
1 3 $\bar{3}$	1.491]		
0 4 0	1.432]	1.430	3
2 2 4	1.411]	1.408	11
2 2 $\bar{4}$	1.406]		
4 0 0	1.398]	1.396	5
2 3 $\bar{3}$	1.353]		
1 2 5	1.349]	1.352	4
3 2 3	1.348]		
0 4 2	1.347]		
1 2 $\bar{5}$	1.346]	1.345	4
2 1 5	1.345]		
3 2 $\bar{3}$	1.343]		
4 0 $\bar{2}$	1.316]		
3 3 1	1.316]	1.315	4
3 3 $\bar{1}$	1.315]		
3 3 2	1.266]	1.263	8
3 3 $\bar{2}$	1.263]		
1 1 6	1.257]		
4 2 0	1.256]	1.257	12
1 1 $\bar{6}$	1.254]		
2 4 2	1.215]	1.213	2
2 4 $\bar{2}$	1.213]		
3 3 3	1.193]	1.191	5
3 3 $\bar{3}$	1.189]		

Tabla V.1.1.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados de  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
0 4 4	1.161	1.162	2
4 0 4	1.145	1.146	5
4 0 $\bar{4}$	1.140]	1.139	3
1 4 4	1.138]		
1 5 0	1.123]	1.122	2
2 3 5	1.120]		
4 3 $\bar{1}$	1.116]	1.115	3
3 2 5	1.116]		
4 2 4	1.064]	1.063	7
0 4 5	1.063]		
3 1 6	1.063]		
5 1 2	1.059]	1.059	8
4 2 $\bar{4}$	1.059]		
3 1 $\bar{6}$	1.057]	1.057	7
5 1 $\bar{2}$	1.057]		
1 2 $\bar{7}$	1.035]	1.034	4
4 1 5	1.034]		
1 5 $\bar{3}$	1.033]	1.032	4
5 2 $\bar{1}$	1.032]		
5 0 3	1.032]		
5 0 $\bar{3}$	1.028	1.028	3
4 4 1	0.993]	0.992	4
2 4 $\bar{5}$	0.993]		
0 5 4	0.992]		
2 2 7	0.988	0.988	3
3 3 6	0.941	0.941	3

Tabla V.1.1.- (Continuación). Índices de Miller, espaciados reticulares observados y calculados de  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

h k l	$d_c^*$	$d_o$	$I/I_o$
5 3 2	0.937	0.937	5
3 3 $\bar{6}$	0.937		
0 2 8	0.937		
4 4 3	0.937		
5 3 $\bar{2}$	0.937		
2 0 8	0.936	0.936	5
1 6 1	0.935		
4 4 $\bar{3}$	0.935		
1 6 $\bar{1}$	0.935		

\* Espaciados interplanares calculados a partir de los parámetros reticulares.

Se ha realizado la caracterización estructural de ambos compuestos, por el método de Rietveld. En las figuras V.1.1 y V.1.2 se presentan los perfiles de difracción de rayos X observados y calculados.

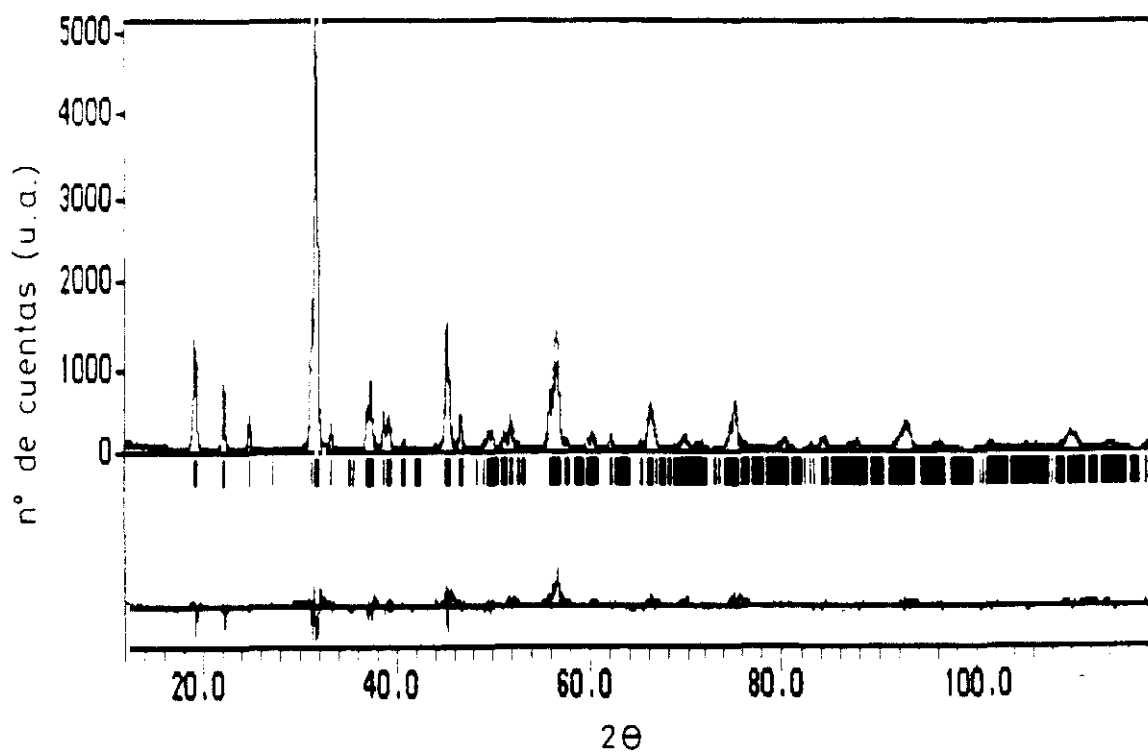


Figura V.1.1.- Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ .

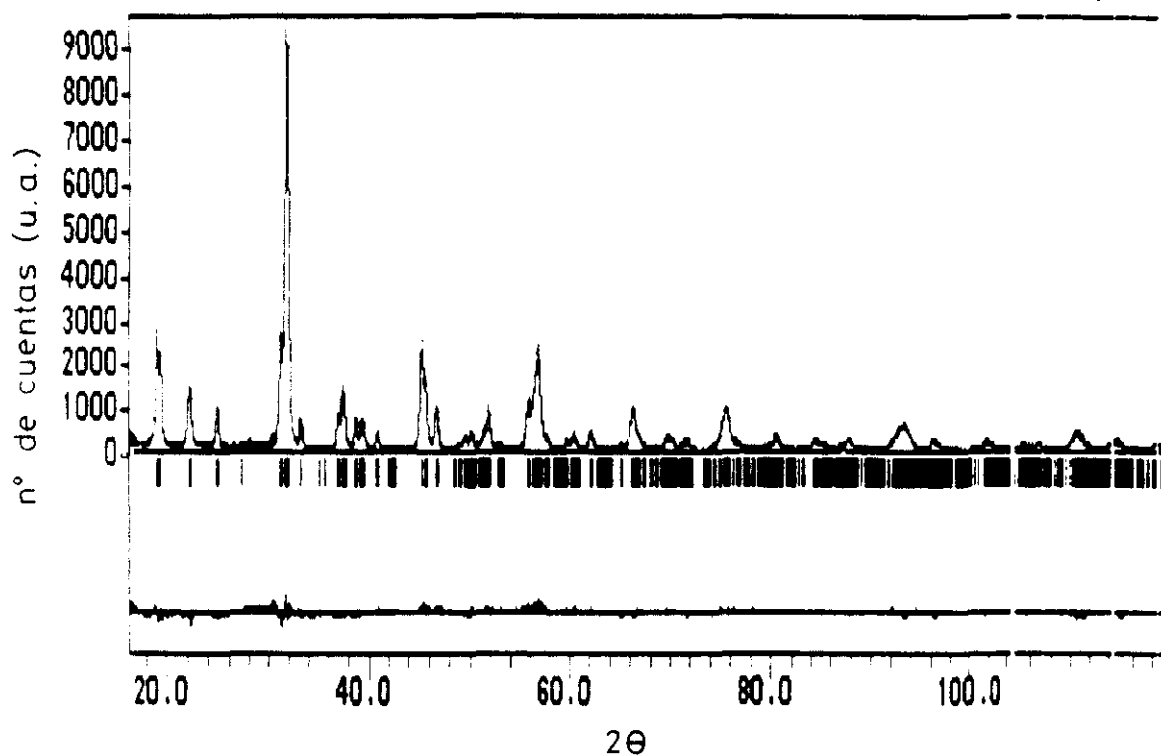


Figura V.1.2.- Perfiles de difracción de rayos X  
de  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

En la tabla V.1.2, se muestran los parámetros reticulares y los índices de acuerdo obtenidos en el refinamiento, estando éstos dentro de los permitidos para considerar el modelo propuesto como válido.

Tabla V.1.2.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento

	$\text{La}_2\text{LiSbO}_6$	$\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$
a(Å)	5.628(1)	5.592(1)
b(Å)	5.717(1)	5.728(7)
c(Å)	7.961(2)	7.935(1)
$\beta(^{\circ})$	89.7(4)	89.6(9)
V(Å <sup>3</sup> )	256.1	254.1
G.E.	$P2_1/n$ (No. 14)	$P2_1/n$ (No. 14)
Z	2	2
$R_p$	11.9	13.1
$R_{wp}$	15.7	16.2
$R_B$	10.4	6.08
$\chi^2$	3.6	4.5
Límite de ángulos (2 $\theta$ )	15-119 $^{\circ}$	15-119 $^{\circ}$

En las tablas V.1.3 y V.1.4 se indican las posiciones y las coordenadas atómicas obtenidas en el refinamiento.

Tabla V.1.3.- Posiciones y coordenadas atómicas de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ .

Atomo	Posición	x	y	z
La	4e	0.497(2)	0.544(4)	0.248(3)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Sb	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.217(1)	0.225(3)	-0.040(5)
O(2)	4e	0.295(1)	0.709(3)	-0.040(7)
O(3)	4e	0.409(9)	0.988(7)	0.238(1)

Tabla V.1.4.- Posiciones y coordenadas atómicas de  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

Atomo	Posición	x	y	z
La/Nd	4e	0.511(5)	0.548(6)	0.251(6)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Sb	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.205(4)	0.204(1)	-0.033(3)
O(2)	4e	0.297(2)	0.720(8)	-0.058(1)
O(3)	4e	0.409(8)	0.988(3)	0.253(9)

Las distancias de enlace se muestran en las tablas V.1.5 y V.1.6. Al igual que ocurría en las perovskitas de Te(V), hay que señalar que, a pesar de obtener unos resultados aceptables de los factores de acuerdo encontrados, la información estructural no es muy precisa en lo referente a las distancias interatómicas (Li-O = 2.16 Å, Shannon, 1976) debido a los pequeños factores de difusión del oxígeno y del litio.

Tabla V.1.5.- Distancias de enlace (en Å) de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$

La-O(1)	2.576(8)	La-O(3)	2.343(4)
	2.650(4)		2.589(7)
	2.834(1)	Media	2.628
La-O(2)	2.486(9)	Shannon	2.56
	2.734(4)		
	2.737(6)		
Li-O(1)	2.073(6) (x2)	Sb-O(1)	2.013(4) (x2)
Li-O(2)	2.049(5) (x2)	Sb-O(2)	2.069(1) (x2)
Li-O(3)	1.960(1) (x2)	Sb-O(3)	2.145(1) (x2)
Media	2.03	Media	2.07
Shannon	2.16	Shannon	2.00

Tabla V.1.6.- Distancias de enlace (en Å) de  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$

La/Nd-O(1)	2.689(3)	La/Nd-O(3)	2.582(4)
	2.491(9)		2.382(8)
	2.736(9)	Media	2.60
La/Nd-O(2)	2.935(1)	Shannon	2.56
	2.535(6)		
	2.448(6)		
Li-O(1)	2.064(8) (x2)	Sb-O(1)	2.038(5) (x2)
Li-O(2)	2.094(7) (x2)	Sb-O(2)	2.047(4) (x2)
Li-O(3)	2.021(6) (x2)	Sb-O(3)	2.075(4) (x2)
Media	2.06	Media	2.05
Shannon	2.16	Shannon	2.00

En la figura V.1.3 se presenta el modelo estructural de estas fases. En el se observa que los octaedros  $\text{SbO}_6$  y  $\text{LiO}_6$  se alternan según las direcciones reticulares definiendo en su interior intersticios de coordinación 8 distorsionados, en los que se sitúan  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  y  $\text{Nd}$ ). Los poliedros de coordinación  $\text{LnO}_8$ , aproximadamente prismático-trigonales biapicados sobre dos caras rectangulares, se indican en la figura V.1.4.



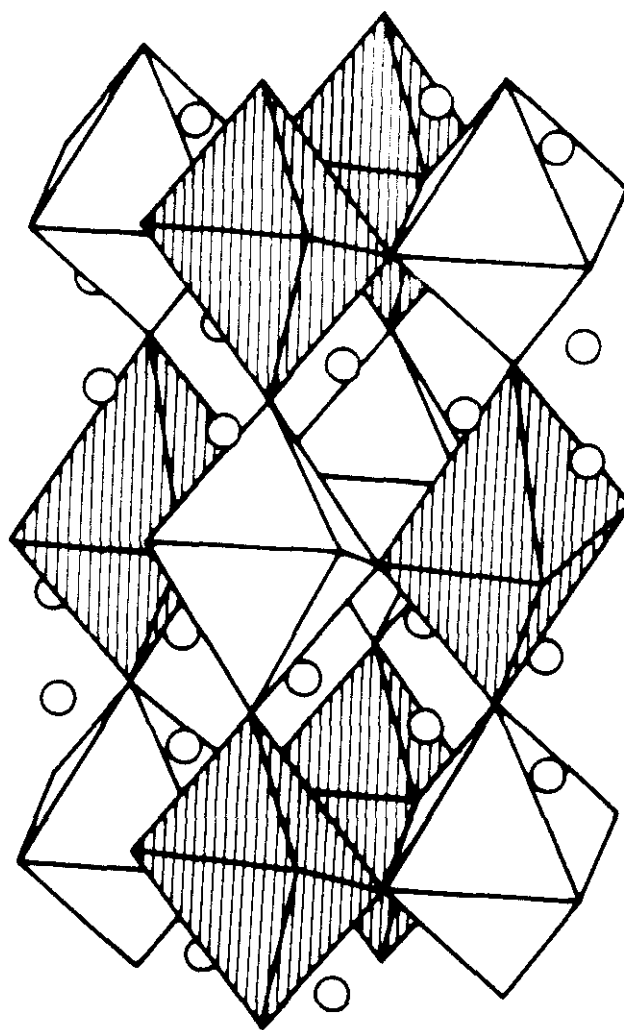


Figura V.1.3.- Modelo estructural de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ .

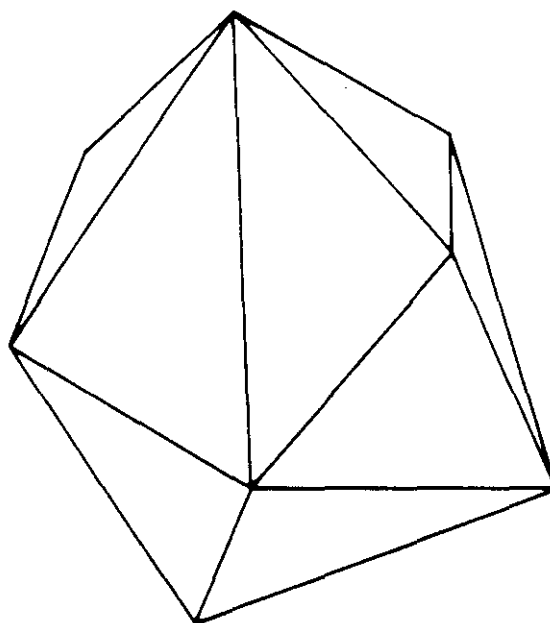


Figura V.1.4.- Poliedro de coordinación  $\text{LnO}_8$ .

De este modo, la inclinación de los octaedros  $B(B')O_6$  causada por el tamaño relativamente pequeño de los cationes  $La^{3+}$  ( $r = 1.16\text{\AA}$ ) produce una deformación pseudo-ortorrómbica con (valores de  $\beta$  próximos a  $90^\circ$ ) del aristotipo perovskita, en el cual los parámetros reticulares determinados se relacionan con el de la perovskita ideal ( $a_0$ ) según:  $a \approx b \approx \sqrt{2}a_0$  y  $c \approx 2a_0$ .

El valor de los ángulos de inclinación calculados, del mismo modo que el indicado en el apartado IV.1.1 de la presente Memoria, se recogen en la tabla V.1.7.

Tabla V.1.7.- Angulos de inclinación (en  $^\circ$ ) de los octaedros  $LiO_6$  y  $SbO_6$

	$La_2LiSbO_6$	$La_{1.5}Nd_{0.5}LiSbO_6$
w(Li)	8.2	9.3
j(Li)	15.0	14.2
w(Sb)	8.1	9.6
j(Sb)	13.7	14.6

- *Difracción de electrones y microscopía electrónica.*

Se ha realizado un estudio microestructural mediante difracción de electrones y microscopía electrónica de los materiales  $La_2LiSbO_6$  y  $La_{1.5}Nd_{0.5}LiSbO_6$ .

En la figura V.1.5 y V.1.6 se presentan los diagramas de difracción de electrones así como las correspondientes imágenes de alta resolución del compuesto  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ . Todos los diagramas se han indexado en base a una simetría monoclinica de parámetros:  $a = 5.628$ ,  $b = 5.717$ ,  $c = 7.961 \text{ \AA}$  y  $\beta = 89.9^\circ$ . En el diagrama de difracción de rayos X representado en la figura V.1.5 se observa la ausencia de las reflexiones  $00l$ :  $l=2n+1$ ;  $h00$ :  $h=2n+1$  y  $h0l$ :  $h+l=2n+1$ , compatibles con el grupo espacial  $P2_1/n$ .

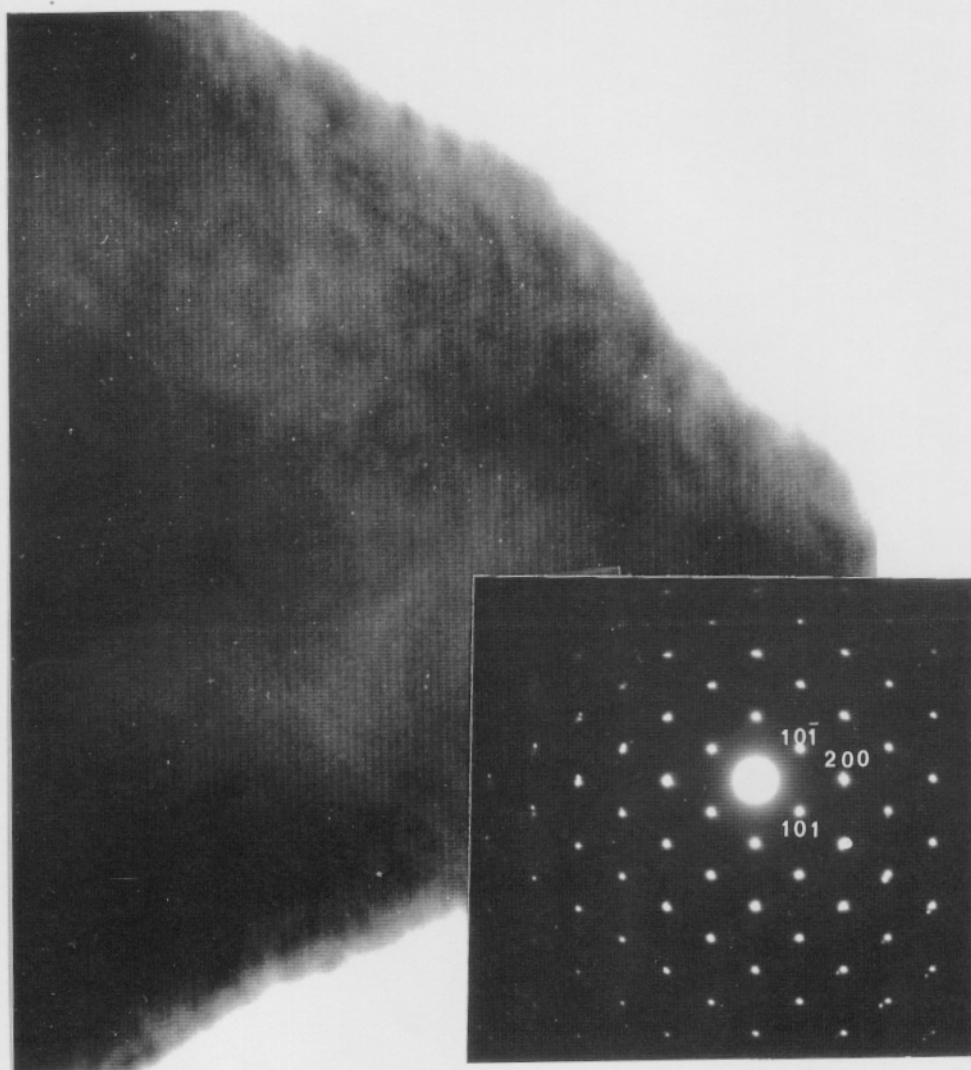


Figura V.1.5.- Diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona  $[010]$  y su correspondiente imagen de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ .

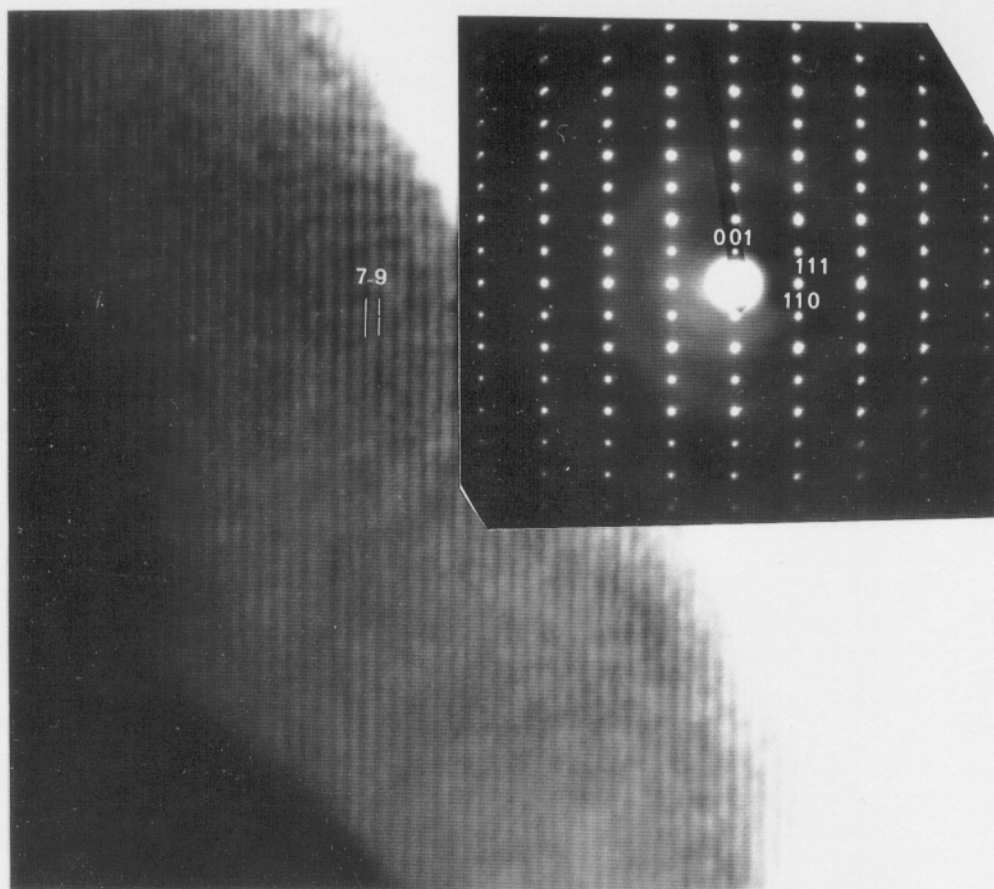


Figura V.1.6.- Diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona  $[1\bar{1}0]$  y su correspondiente imagen de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ .

En la figura V.1.7 (a) se indica el diagrama de difracción de electrones del material  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$  a lo largo del eje de zona  $[001]_c$  de la perovskita cúbica ideal. La ausencia de "spots" en dicha micrografía hace pensar que el diagrama de difracción se ha tomado en la interfase de microcristales que han crecido con orientaciones distintas. De hecho en la imagen correspondiente, figura V.1.7(b), se observan distancias de 7.9 Å (Zona 1) y 5.6 Å (zona 2). En la figura V.1.7(c) se presentan los diagramas de difracción correspondientes a cada uno de estos dominios.

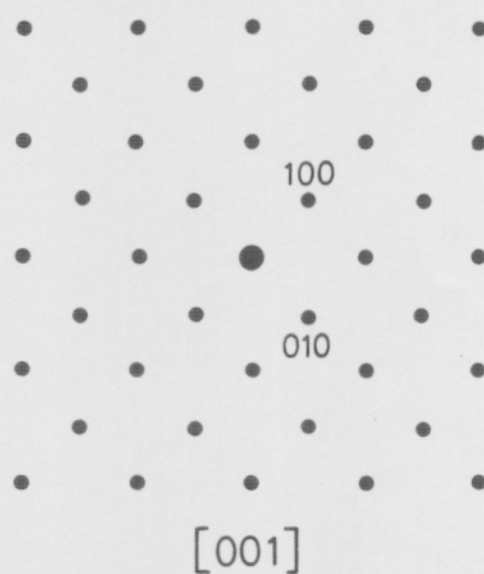
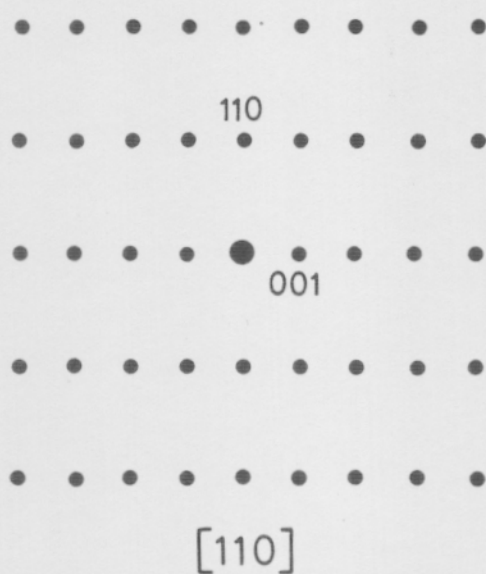
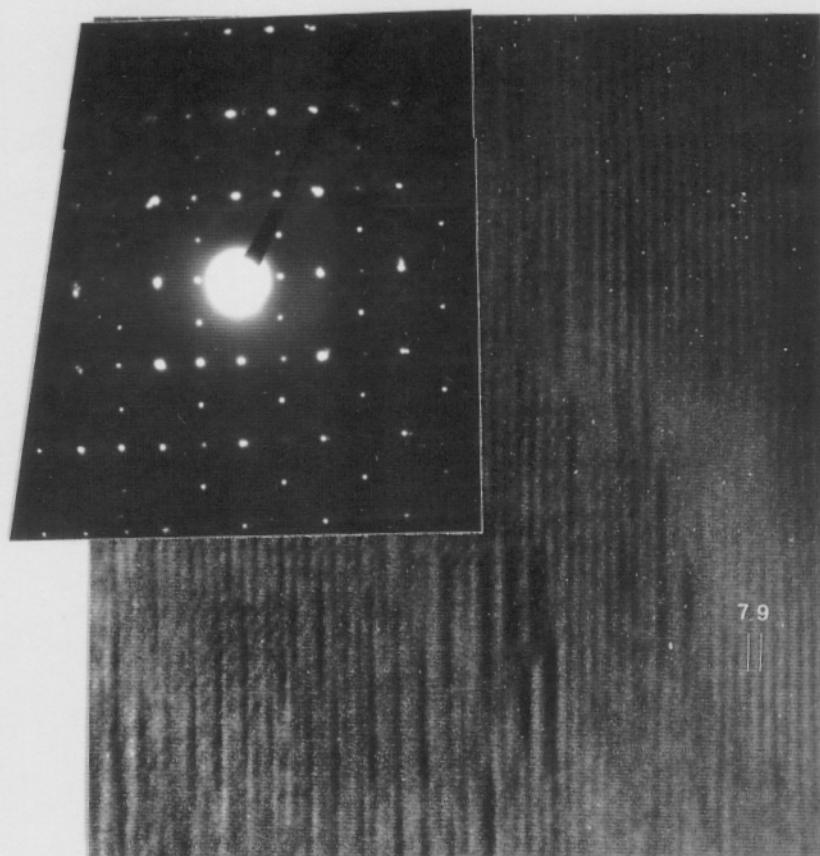


Figura V.1.7.- (a) Diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona [001] (b) imagen correspondiente ;(c) diagrama de difracción para cada uno de los dominios  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ .

Como consecuencia, los resultados obtenidos mediante difracción de electrones y microscopía electrónica son compatibles con el modelo estructural propuesto mediante difracción de rayos X.

- Difracción de neutrones.

Como ya se comentó anteriormente, debido a los pequeños factores de difusión del litio y oxígeno, la información estructural obtenida mediante difracción de rayos X, en lo que se refiere a las distancias interatómicas, no es muy exacta. Una información más precisa se obtiene mediante el estudio por difracción de neutrones. Por ello hemos realizado la caracterización estructural por el método de Rietveld a partir de los datos de difracción de neutrones del material  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$  (López, 1992).

En la figura V.1.8 se presentan los perfiles de difracción de neutrones de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ . En la tabla V.1.8 se indican los parámetros reticulares, grupo espacial y los índices de acuerdo obtenidos en el refinamiento. Como puede observarse, tanto de la diferencia de los perfiles de difracción como los factores R obtenidos apoyan válidamente el modelo estructural propuesto.

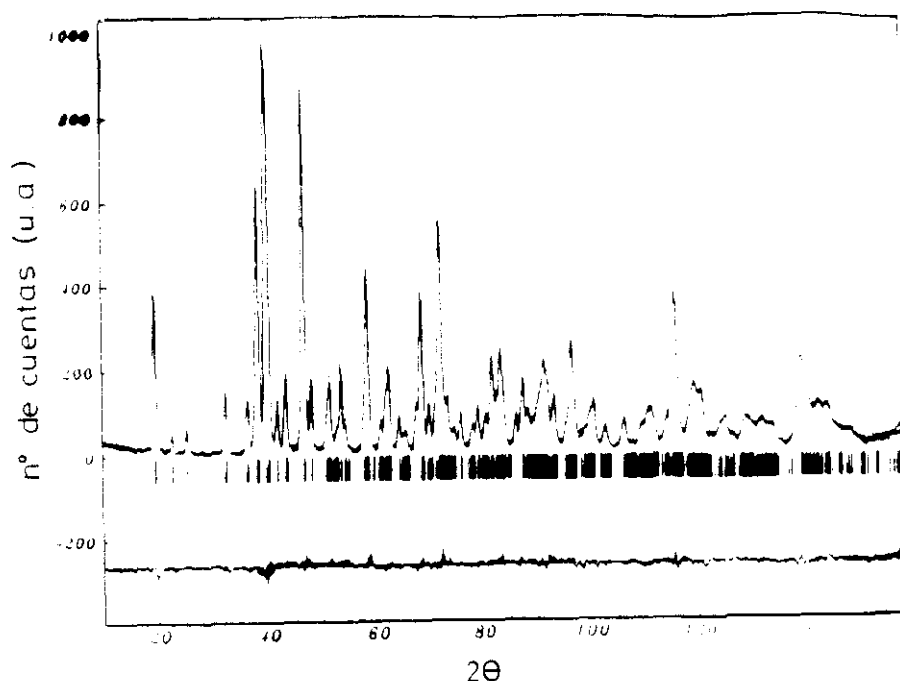


Figura V.1.8. - Perfiles de difracción de neutrones de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ .

Tabla V.1.8.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$

a(Å)	5.6226(1)	Z	2
b(Å)	5.7199(1)	$R_p$	7.01
c(Å)	7.9689(2)	$R_{wp}$	7.50
$\beta(^{\circ})$	89.79(9)	$R_B$	3.30
$V(\text{Å}^3)$	256.3	$\chi^2$	1.5
G.E.	$P2_1/n$ (No. 14)		
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	10-160°		

En la tabla V.1.9 se indican las posiciones, coordenadas atómicas y parámetros térmicos obtenidos en el refinamiento.

Tabla V.1.9.- Posiciones, coordenadas atómicas y parámetros térmicos de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ .

Atomo	Posición	x	y	z	$\beta(\text{Å}^2)$
La	4e	0.5103(3)	0.5442(2)	0.2535(3)	0.70(2)
Li	2c	0.5	0.0	0.0	1.37(1)
Sb	2b	0.0	0.5	0.0	0.48(4)
O(1)	4e	0.2133(5)	0.1949(5)	-0.0420(4)	0.86(6)
O(2)	4e	0.3005(5)	0.7179(4)	-0.0456(4)	0.78(6)
O(3)	4e	0.4132(4)	0.9781(3)	0.2394(4)	0.73(4)

En la tabla V.1.10 se presentan las distancias de enlace obtenidas a partir de las coordenadas atómicas.



Tabla V.1.10.- Distancias de enlace (en Å) de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$

La-O(1)	2.754(1)	La-O(3)	2.543(1)
	2.419(8)		2.410(5)
	2.732(4)	Media	2.604(6)
La-O(2)	2.841(8)	Shannon	2.56
	2.664(2)		
	2.473(1)		
Li-O(1)	2.143(1) (x2)	Sb-O(1)	1.989(3) (x2)
Li-O(2)	2.129(8) (x2)	Sb-O(2)	1.999(2) (x2)
Li-O(3)	2.138(6) (x2)	Sb-O(3)	1.971(5) (x2)
Media	2.137(2)	Media	1.986(7)
Shannon	2.16	Shannon	2.00

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y difracción de neutrones son similares; por lo que concluimos que el material  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$  adopta una estructura tipo perovskita cuyos octaedros ( $\text{LiO}_6$  y  $\text{SbO}_6$ ) están ligeramente distorsionados. Cada poliedro  $\text{SbO}_6$  comparte seis vértices con seis unidades  $\text{LiO}_6$  y viceversa. Los octaedros  $\text{SbO}_6$  son más pequeños que los de  $\text{LiO}_6$ . Todos ellos están girados para reducir el tamaño de los huecos ocupados por los átomos de lantano en el poliedro  $\text{LaO}_8$ . El valor de los ángulos de inclinación calculados a partir de las coordenadas atómicas de los átomos de oxígeno se indican en la tabla V.1.11.

Tabla V.1.11.- Angulos de inclinación (en °) de los octaedros  $\text{LiO}_6$  y  $\text{SbO}_6$  de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$

w(Li)	9.55(2)	w(Sb)	10.26(3)
j(Li)	14.79(3)	j(Sb)	13.63(7)



Por lo tanto, el refinamiento estructural a partir de los datos de difracción de neutrones muestra que las posiciones octaédricas están ocupadas por Li y Sb de manera ordenada adoptando el compuesto una estructura tipo perovskita de simetría monoclinica.

### V.1.3.- Medidas magnéticas.

Se han realizado las medidas de susceptibilidad magnética del material  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$  en el rango de temperatura entre 4.2-300 K. En la figura V.1.9 se presenta la inversa de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura; en ella se puede observar que este material obedece una ley de Curie-Weiss a temperaturas superiores de 30 K. Por debajo de esta temperatura se aprecian desviaciones de la linealidad similares a las comentadas anteriormente para  $\text{Nd}^{3+}$ . El valor del momento magnético calculado es de 3.66 M.B., el cual está en buen acuerdo con el valor del momento magnético teórico.

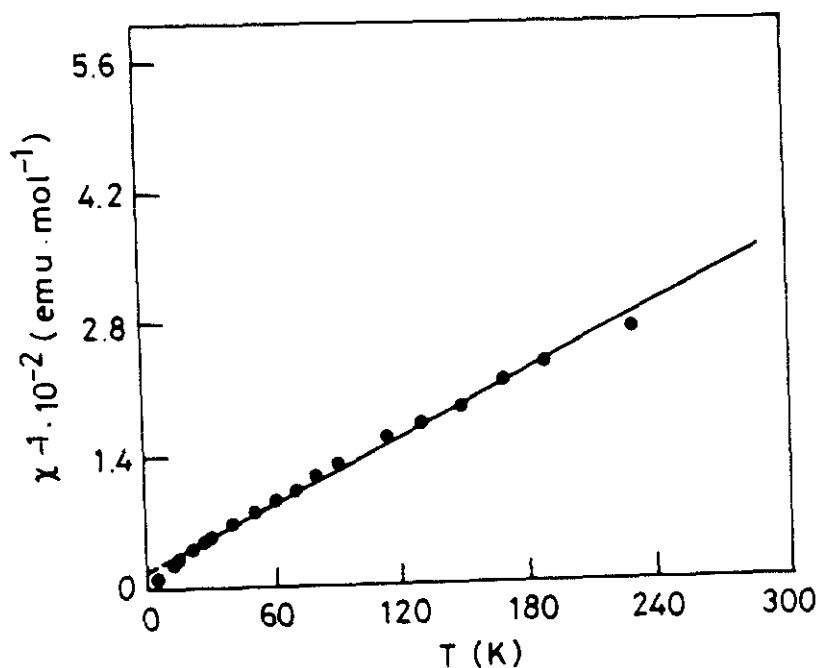


Figura V.1.9.- Variación de la inversa de  $\chi^{-1}$  con la temperatura para  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$

V.2. -  $\text{MLnNiSbO}_6$ , (M = Sr y Ba).

V.2.1. - Síntesis.

La obtención de estos materiales se realizó por reacción en estado sólido a partir de los reactivos comerciales  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  (M = Sr y Ba),  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiCO}_3$  (tabla II.8.2) en las proporciones molares 2:1:1:2. Los productos de partida se molturaron y sometieron a un primer tratamiento de 773 K durante 24 horas; posteriormente las muestras se trataron a las temperaturas que quedan recogidas en la tabla V.2.1. Mediante los tratamientos térmicos que se detallan se han obtenido las fases puras indicadas.

Tabla V.2.1. - Tratamientos térmicos aplicados en  $\text{MLnNiSbO}_6$ ,  
(M = Sr y Ba).

Compuesto	Color	T(K)	t(días)
$\text{SrLaNiSbO}_6$	Gris	1473	6
$\text{BaLaNiSbO}_6$	Gris	1473	6
$\text{BaNdNiSbO}_6$	Amarillo	1523	7

V.2.2. - Caracterización estructural.

-Difracción de rayos X.

Se ha realizado la caracterización estructural de los materiales  $\text{BaLnNiSbO}_6$  (Ln = La, Nd) y  $\text{SrLaNiSbO}_6$  (Alvarez, 1992).

Del análisis de los resultados de difracción de rayos X hemos determinado los parámetros reticulares que se encuentran recogidos en la tabla V.2.2, así como el volumen de celda.

Tabla V.2.2.- Parámetros de celda para los compuestos  $MLnNiSbO_6$

Compuesto	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )
$SrLaNiSbO_6$	5.678(4)	5.681(4)	8.035(6)	90.1(2)	259.2
$BaLaNiSbO_6$	5.680(2)	5.673(2)	8.052(3)	89.68(3)	259.5
$BaNdNiSbO_6$	5.678(1)	5.676(2)	8.045(4)	89.80(3)	259.4

En principio, si tenemos en cuenta la diferencia entre las cargas de los iones, podríamos considerar que se trata de perovskitas monoclinicas en las que existe ordenamiento en las posiciones B. En el compuesto  $La_2NiRuO_6$  (Battle, 1987), de similares características, los iones  $Ni^{2+}$  y  $Ru^{5+}$  están distribuidos al azar en estas posiciones. Este hecho creó una aparente incertidumbre, en nuestro caso, acerca de la verdadera distribución de los iones  $Ni^{2+}$  y  $Sb^{5+}$  en las posiciones B. Los iones  $Ba^{2+}$  y  $Ln^{3+}$  se sitúan al azar en las posiciones A de la estructura, en cualquiera de los casos.

Para resolver este problema, se ha realizado el refinamiento estructural de  $BaNdNiSbO_6$  por el método de Rietveld para ambos casos, presentándose en las Figuras V.2.1 y V.2.2 los perfiles de difracción obtenidos considerando una simetría ortorrómbica o una simetría monoclinica, respectivamente.

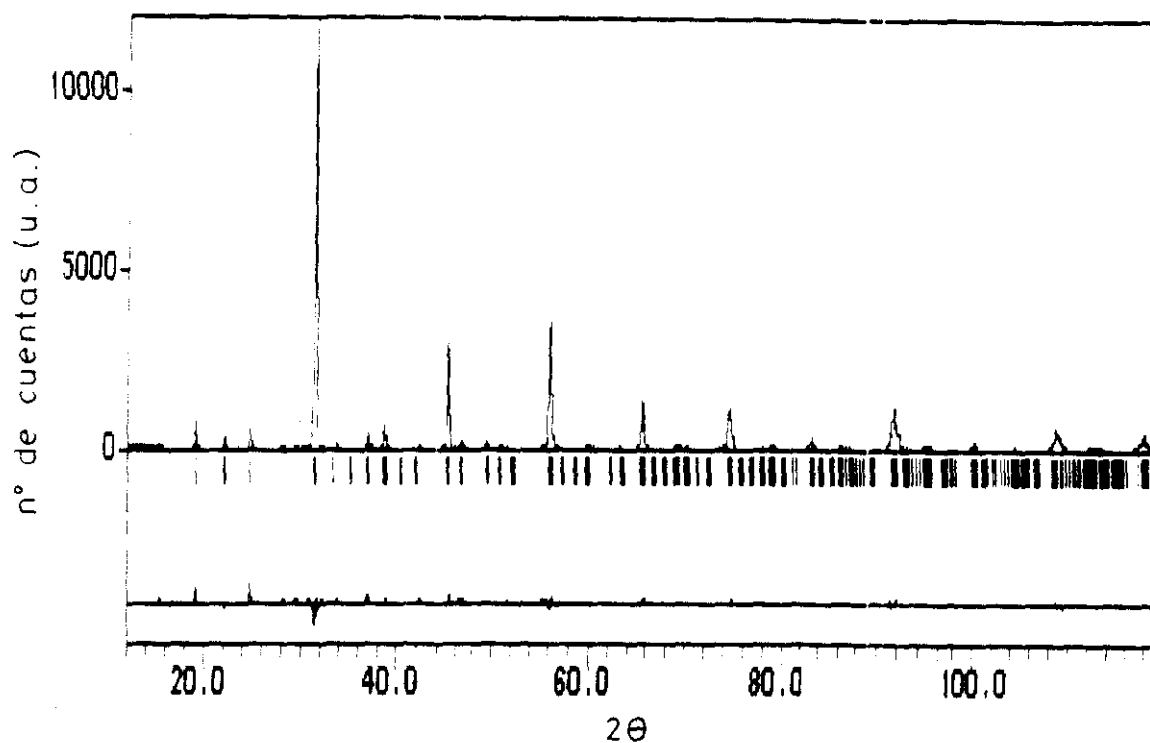


Figura V.2.1.- Perfiles de difracción de rayos X considerando

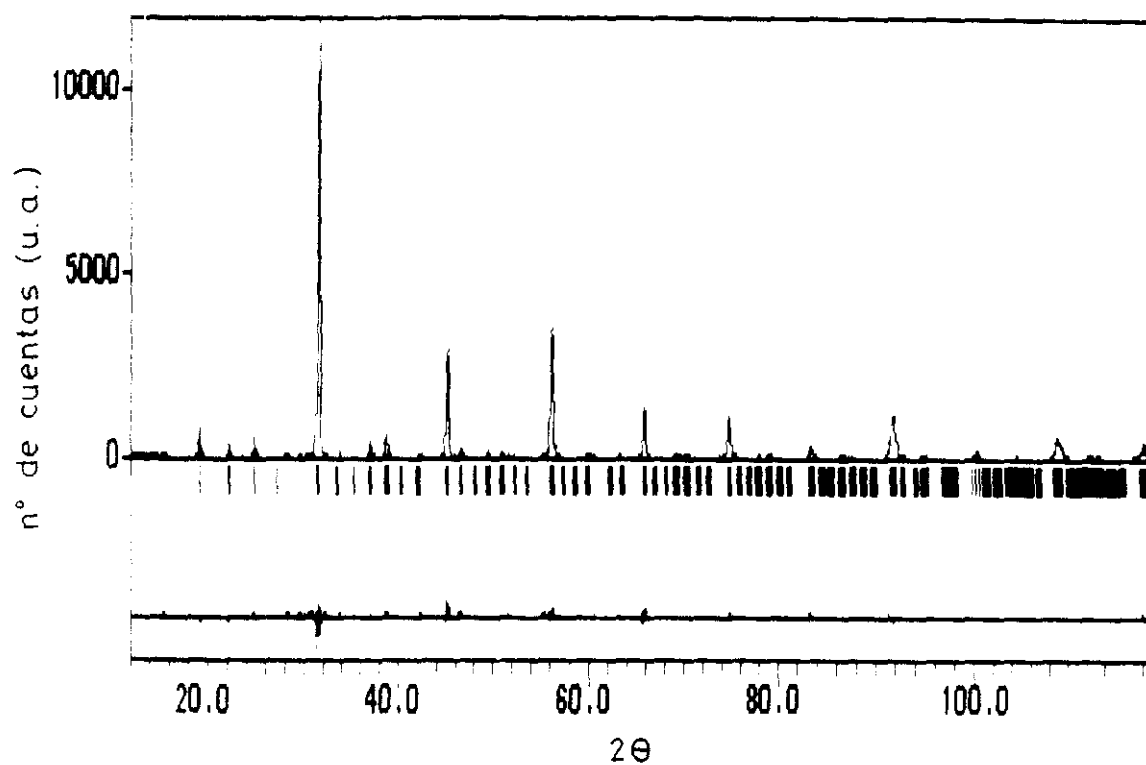


Figura V.2.2.- Perfiles de difracción de rayos X considerando simetría monoclinica para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

Los parámetros reticulares obtenidos se recogen en la tabla V.2.3, así como los índices de acuerdo obtenidos para ambos refinamientos.

Tabla V.2.3. - Datos cristalográficos para  $\text{BaNdNiSbO}_6$  a partir del refinamiento Rietveld

	Simetría ortorrómbica	Simetría monoclinica
GRUPO ESPACIAL	Pbnn	$P 2_1/n$
Z	2	2
a(Å)	5.6749(3)	5.6789(4)
b(Å)	5.6958(3)	5.6769(3)
c(Å)	8.0254(4)	8.0452(4)
$\beta(^{\circ})$	90.00	89.81
V(Å <sup>3</sup> )	259.41	259.37
Nº DE PASOS	2140	2140
Nº DE VARIABLES	27	32
$R_p$	14.1	18.5
$R_{wp}$	22.1	24.1
$R_B$	9.70	6.85
$R_e$	8.72	8.71
LIMITES DE $2\theta$ PARA		
EL REFINAMIENTO	12-119°	12-119°

A partir de los resultados aquí expuestos, se puede deducir que el modelo estructural válido es el de simetría monoclinica y grupo espacial  $P2_1/n$ , es decir, el que considera el ordenamiento en la subred B.

Los valores de las posiciones angulares, índices de Miller y de las intensidades observadas y calculadas para  $\text{BaNdNiSbO}_6$  se presentan en el apéndice de la presente Memoria (Tabla VIII.4).

En la Tabla V.2.4 se muestran las posiciones y coordenadas atómicas obtenidas en dicho refinamiento.

Tabla V.2.4. - Posiciones y coordenadas atómicas de  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

ATOMO	POSICION	x	y	z
Ba/Nd	4e	0.504(1)	0.507(2)	0.240(1)
Sb	2c	0.000	0.500	0.000
Ni	2d	0.500	0.000	0.000
O(1)	4e	0.216(3)	0.195(1)	-0.035(3)
O(2)	4e	0.211(4)	0.711(2)	-0.061(1)
O(3)	4e	0.474(3)	0.963(3)	0.236(2)

La obtención de las coordenadas atómicas nos ha permitido calcular el valor de las distancias de enlace, dadas en la Tabla V.2.5.

Tabla V.2.5. - Distancias de enlace de  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

	d(Å)		$\bar{d}$ (Å)	$d_{sh}$
Ba/Nd-O(1)	2.831(2)			
Ba/Nd-O(1)	2.404(5)			
Ba/Nd-O(1)	2.904(2)			
Ba/Nd-O(2)	2.554(1)		2.694	2.61
Ba/Nd-O(2)	2.488(5)			
Ba/Nd-O(3)	2.885(2)			
Ba/Nd-O(3)	2.809(1)			
Ba/Nd-O(3)	2.662(3)			
Sb-O(1)	2.160(1)	(x 2)		
Sb-O(2)	1.872(3)	(x 2)	2.032	2.02
Sb-O(3)	2.064(2)	(x 2)		
Ni-O(1)	1.988(2)	(x 2)		
Ni-O(2)	2.249(5)	(x 2)	2.072	2.07
Ni-O(3)	1.979(6)	(x 2)		

Las distancias Ba-O y Nd-O se encuentran comprendidas entre 2.404 Å y 2.904 Å, y el valor medio es de 2.964 Å, siendo las distancias medias Ni-O y Sb-O de 2.072 Å y 2.032 Å, respectivamente. Estos resultados están en buen acuerdo con los valores de las distancias obtenidas mediante la suma de radios iónicos (Shannon, 1976).

La estructura de  $\text{BaNdNiSbO}_6$  se puede describir como formada por octaedros  $\text{SbO}_6$  y  $\text{NiO}_6$ . Estos octaedros están girados en torno a un eje binario paralelo a  $[1\ 1\ 0]$  y un eje cuaternario paralelo a  $[0\ 0\ 1]$  del aristotipo. Como consecuencia de estos giros, el número de coordinación de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  disminuye de 12 a 8. Los poliedros  $(\text{Ba/Nd})\text{O}_8$  se pueden describir como prismas biapicados. En la tabla V.2.6 se indican los valores de los ángulos de inclinación para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

Tabla V.2.6. - Ángulos de inclinación ( $^\circ$ ) de los octaedros  $\text{NiO}_6$  y  $\text{SbO}_6$  para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

w(Sb)	5.9 $^\circ$	w(Ni)	4.4 $^\circ$
j(Sb)	7.7 $^\circ$	j(Ni)	6.9 $^\circ$

#### -Difracción de electrones.

La caracterización estructural de estos materiales se ha completado mediante el estudio microestructural realizado por difracción de electrones.

La Figura V.2.3 muestra un diagrama de difracción de electrones para el material  $\text{BaNdNiSbO}_6$ , el cual sugiere que esta fase se puede describir con simetría monoclinica y grupo espacial  $P2_1/n$ .

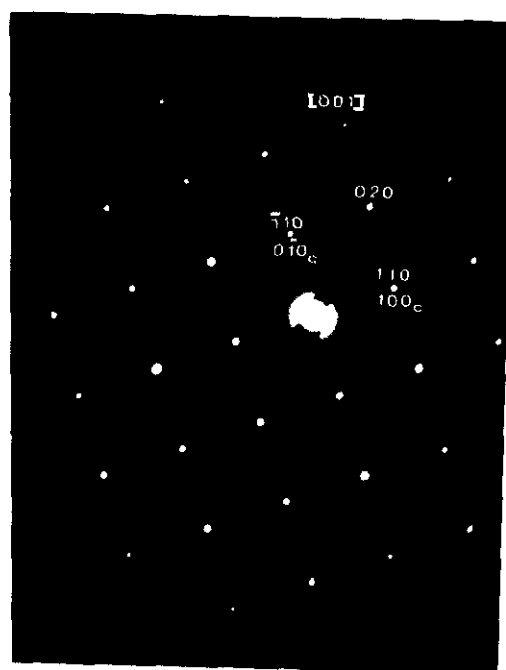


Figura V.2.3 - Diagrama de difracción de electrones para  $\text{BaNdNiSbO}_6$

En el diagrama a lo largo del eje de zona  $[0\ 0\ 1]$ , se representan los índices de Miller correspondientes a la fase monoclinica y a la fase cúbica ideal. En dicho diagrama puede observarse cómo el plano ab para la perovskita monoclinica está girado  $45^\circ$  respecto al plano ab para la cúbica ideal.



En las Figuras V.2.4 y V.2.5 se presentan otros diagramas de difracción de electrones para  $\text{BaNdSbNiO}_6$ . Estos resultados son plenamente concordantes con los obtenidos mediante difracción de rayos X.

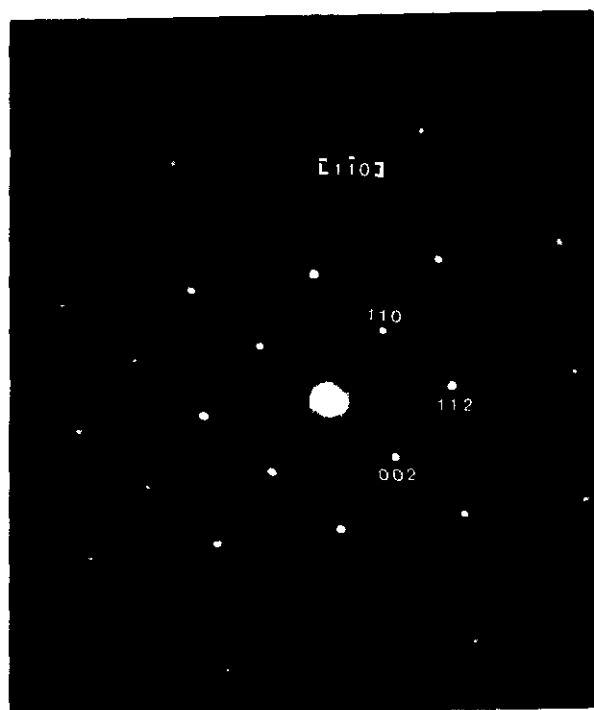


Figura V 2.4. - Diagrama de difracción de electrones para  $\text{BaNdNiSbO}_6$

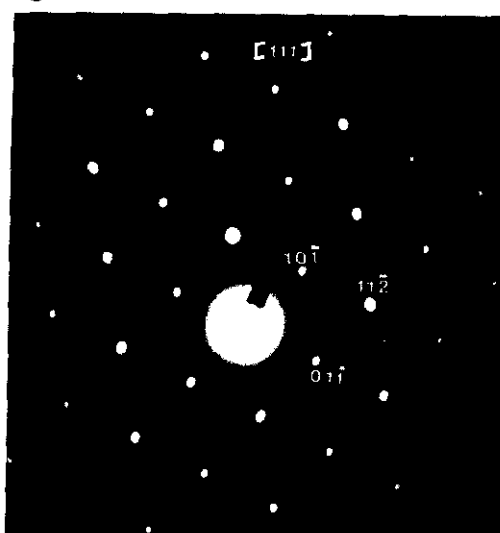


Figura V.2.5. - Diagrama de difracción de electrones para  $\text{BaNdNiSbO}_6$

### V.2.3-Conductividad electrónica.

Se han realizado las medidas de conductividad eléctrica del material  $\text{BaNdNiSbO}_6$ . Con objeto de ver las variaciones que se producen cuando el ión  $\text{Sb}^{5+}$  se sustituye por iones de metales de transición,  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$ , también se han realizado las medidas de conductividad eléctrica de los materiales  $\text{BaNdNiNbO}_6$  y  $\text{BaNdNiTaO}_6$ , preparados por nosotros (Alvarez, 1992). En la Figura V.2.6 se muestran los resultados de la variación de la conductividad en función de la temperatura para todos ellos.

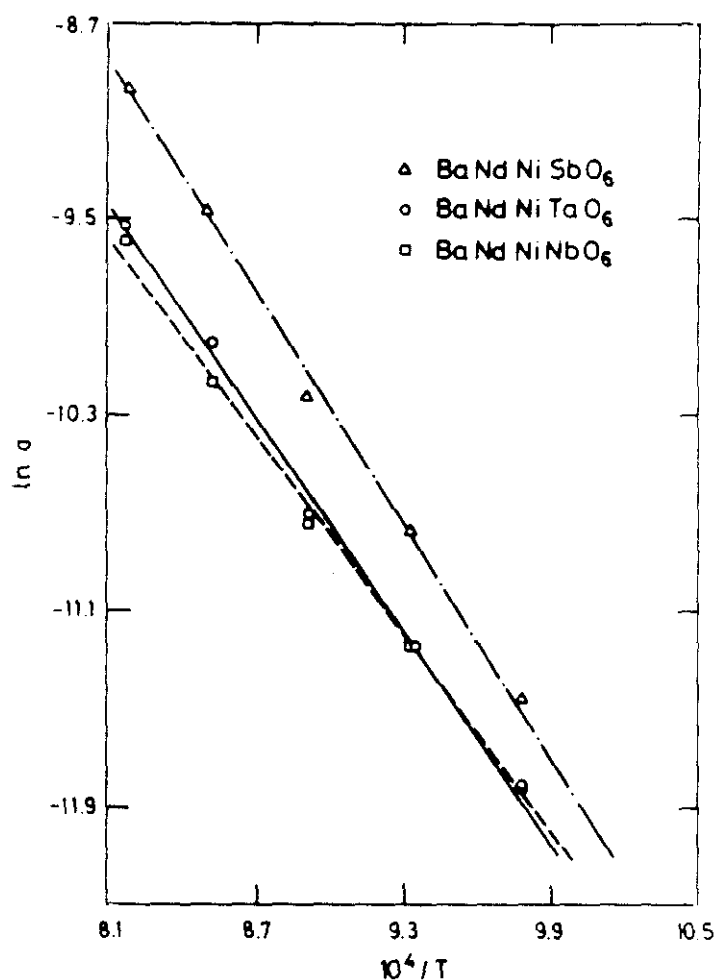


Figura V.2.6.- Variación de la conductividad en función de la temperatura.

En todos los casos los valores de conductividad son muy bajos incluso a temperaturas relativamente elevadas. Para el proceso de excitación de un electrón desde la banda de valencia a la de conducción es posible admitir un comportamiento tipo Arrhenius. Las energías de activación se obtienen a partir de las correspondientes representaciones logarítmicas. Estos valores, así como las ordenadas en el origen y el valor del coeficiente de correlación (R) obtenidos en el ajuste, se encuentran recogidos en la Tabla V.2.7.

Tabla V.2.7.- Energías de activación obtenidas para cada uno de los materiales medidos.

Compuesto	Ordenada en el origen.	$E_{\sigma}$ (eV)	R
BaNdNiSbO <sub>6</sub>	4.2±0.7	1.39±0.07	0.996
BaNdNiNbO <sub>6</sub>	1.6±0.4	1.19±0.04	0.996
BaNdNiTaO <sub>6</sub>	2.7±0.9	1.29±0.09	0.996

Los valores de las energías de activación obtenidas para estos materiales se encuentran próximos al límite de los generalmente admitidos para semiconductores (Cox, 1987).

Los valores de  $E_{\sigma}$ , tabla V.2.7, determinados están comprendidos entre 1.39-1.19 eV, sin embargo, podemos considerarlos prácticamente iguales ya que sus diferencias se encuentran dentro del error experimental. Este hecho es concordante con admitir que la determinación de  $E_{\sigma}$  es independiente del grado de ocupación de los orbitales d de los iones presentes (Sb<sup>5+</sup>- d<sup>10</sup>; Nb<sup>5+</sup>- d<sup>0</sup>; Ta<sup>5+</sup>- d<sup>0</sup>) por tanto, podremos atribuir un mecanismo de conducción similar en todos ellos.

Resultados análogos se describen en la bibliografía para compuestos del tipo  $\text{SrLaCuSbO}_6$  (Attfield, 1992).

Lacorre (1991) asigna conductividad tipo metálica a los materiales  $\text{LnNiO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  y  $\text{Nd}$ ), de estructura tipo perovskita. La conductividad de estos compuestos, se atribuye al solapamiento de los orbitales  $d$  de simetría  $e_g$  del níquel con los orbitales  $p_g$  del oxígeno, originando una banda  $\sigma^*$  parcialmente ocupada. En nuestro caso, la introducción de  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Ta(V)}$  o  $\text{Sb(V)}$  en las posiciones del  $\text{Ni(III)}$  en  $\text{LnNiO}_3$  sustituye las interacciones del tipo  $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ni}^{\text{III}}$  por interacciones del tipo  $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}-\text{M}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Ni}^{\text{II}}$ ; por lo tanto, evita la formación de tales bandas de conducción. Resultados similares han encontrado otros autores para  $\text{Ba}_2\text{LnRuO}_6$  (Greatrex, 1979) y  $\text{Ba}_2\text{YReO}_6$  (Sleight, 1972) con el mismo tipo estructural.

Las propiedades electrónicas de los materiales con estructura tipo perovskita depende fundamentalmente, de las interacciones B-O (Goodenough, 1970). Sin embargo, estas propiedades pueden verse afectadas por la introducción de cationes de diferente tamaño en el retículo A de estos óxidos mixtos. Con objeto de estudiar como se modifica el comportamiento eléctrico de estos materiales por la introducción de diferentes iones A ( $\text{Sr}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{La}^{3+}$  o  $\text{Nd}^{3+}$ ), se ha realizado el estudio de la conductividad electrónica de los óxidos mixtos  $\text{BaLaNiTaO}_6$ ,  $\text{SrLaNiTaO}_6$  y  $\text{SrNdNiNbO}_6$ . En la figura V.2.7 se representa la variación del logaritmo de la conductividad en función de la inversa de la temperatura. De las pendientes de estas rectas podemos deducir el valor de  $E_\sigma$  para este proceso. Estos valores así como las ordenadas en el origen y los coeficientes de correlación se presentan en la tabla V.2.8.

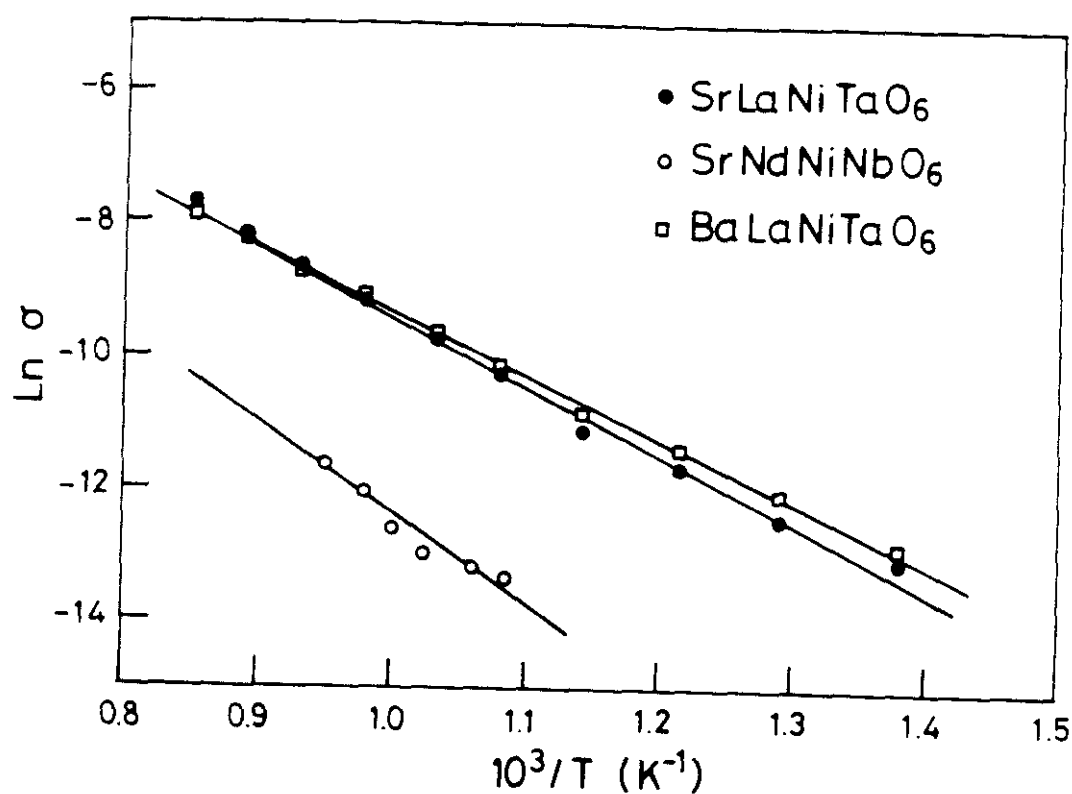


Figura V.2.7.- Variación de la conductividad en función de la temperatura.

Tabla V.2.8.- Energías de activación obtenidas para cada uno de los materiales medidos.

Compuesto	Ordenada en el origen.	$E_{\sigma}$ (eV)	R
BaLaNiTaO <sub>6</sub>	0.2±0.07	0.81±0.01	0.998
SrLaNiTaO <sub>6</sub>	1.8±0.4	0.96±0.03	0.999
SrNdNiNbO <sub>6</sub>	1.4±0.6	1.19±0.06	0.996

En los márgenes de temperatura utilizados podemos sugerir a la vista de los resultados obtenidos de  $E_\sigma$ , tablas V.2.7 y V.2.8, así como los valores de  $\sigma$ , figuras V.2.6 y V.2.7, lo siguiente:

En primer lugar, las propiedades eléctricas de estos compuestos, no parecen verse afectadas por el ión divalente que forma parte del retículo A ( $\text{Sr}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$ ), figura V.2.7. Los valores de las energías de activación para las parejas de compuestos  $\text{MLaNiTaO}_6$  ( $M = \text{Ba}$ , 0.81 eV;  $M = \text{Sr}$ , 0.96 eV) y  $\text{MNdNiTaO}_6$  ( $M = \text{Ba}$ , 1.19 eV;  $M = \text{Sr}$ , 1.19 eV) son similares entre ellas.

Por otra parte, las propiedades electrónicas se modifican con dependencia de cual sea el ión lantánido que forma parte del retículo A de la perovskita. Los materiales que contienen Nd son peores conductores que los que contienen La, como se pone de manifiesto a través de los valores de  $E_\sigma$ , siendo superiores para todos aquellos óxidos mixtos formados por Nd, tablas V.2.8 y V.2.9.

La conductividad de un semiconductor viene dada por:

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_h$$

En donde  $n$  y  $p$  son las concentraciones de los electrones y huecos, respectivamente, en las bandas de conducción; y  $\mu_e$  y  $\mu_h$  son las movilidades de los portadores, definidas como la velocidad en un campo eléctrico de fuerza unidad.

La variación de la conductividad con la temperatura, para todos los materiales medidos, los hemos interpretado teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = A \exp (-E_\sigma/kT)$$

Siendo  $E_{\sigma}$  la energía de activación para la conducción. Este comportamiento es el que se espera cuando la movilidad de los portadores varia muy lentamente con la temperatura. Además, es tentativo identificar  $E_{\sigma}$  con la energía necesaria para producir portadores libres. Sin embargo, no es del todo evidente que  $E_{\sigma}$  sea la energía de ionización de dadores  $E_d$  o la mitad de este valor. Por otra parte, la movilidad puede que no varie lentamente con la temperatura. De hecho, si los portadores son pequeños polarones ("small polaron"), es de esperar que se cumpla la siguiente relación:

$$\mu = b \exp (-E_{\mu}/kT)$$

Donde  $E_{\mu}$  es la energía de activación para un mecanismo "hopping" de portadores desde una posición a otra. En este caso la energía de activación total sería:

$$E_{\sigma} = E_{\mu} + E_a$$

Donde  $E_a$  es la energía asociada a la generación de portadores.

En consecuencia, la medida de la concentración de portadores y su variación con la temperatura es esencial para poder establecer el mecanismo de conducción (Cox, 1992). El método aquí empleado, es el efecto Seebeck o termopotencia. Otro método, también empleado en la medida de los portadores es el efecto Hall, el cual puede llevar a error cuando hay presentes iones magnéticos, como se ha puesto de manifiesto en el caso del NiO (Cox, 1987).

La variación del coeficiente Seebeck con la temperatura para el material  $\text{SrNdNiSbO}_6$  se presenta en la figura V.2.8. La consecuencia más simple que podemos extraer de esta medida, es que en todo el rango de temperatura estudiado este tiene un valor negativo y por lo tanto dicho material es un semiconductor tipo-n. La expresión de coeficiente Seebeck vendrá dado por:

$$\alpha = k/e [(E_c - E_F)/kT + A]$$

Siendo  $E_c$  y  $E_F$  las energías de las bandas de conducción y del nivel de Fermi, respectivamente.

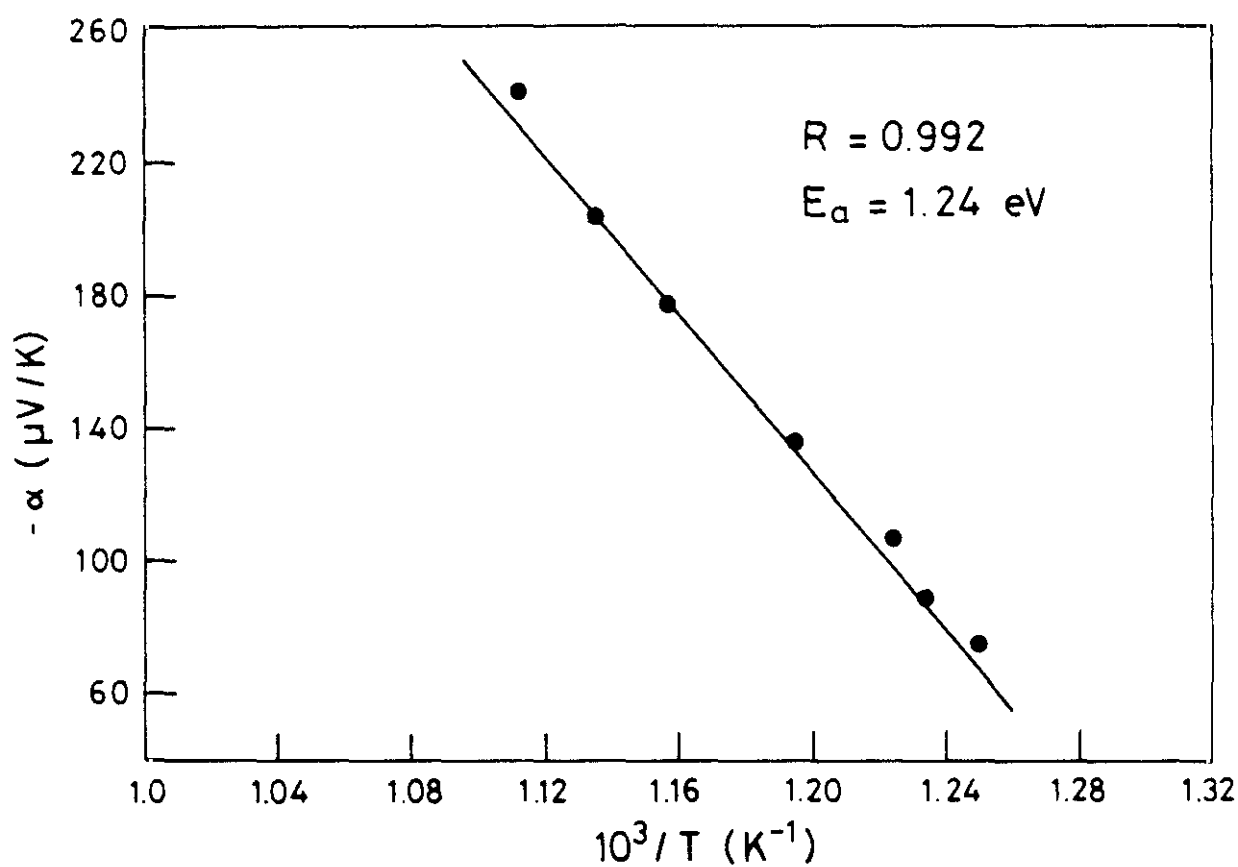


Figura V.2.8.- Variación de  $\alpha$  con la temperatura.



Como ya se ha comentado en el capítulo II, apartado II.7, de la presente Memoria, el término A depende de como varia la movilidad de los portadores con la energía de las bandas, y no es fácil de estimar. Afortunadamente, su valor es pequeño (del orden de la unidad) y puede ser despreciable comparado con el otro término. Por lo que podemos escribir:

$$\alpha = (E_c - E_F)/eT$$

Consecuentemente de la pendiente de  $\alpha$  frente a  $1/T$  (figura V.2.9), podriamos calcular la energía de activación para la producción de portadores libres ( $E_a$ ). Y como  $E_\sigma$ , la energía de activación para el proceso de conducción también es conocida, es posible establecer la energía de activación para la movilidad,  $E_\mu$ . En el material  $\text{SrNdNiSbO}_6$ ,  $E_a$  es de 1.24 eV y  $E_\sigma$  es del mismo orden. Debido a ello, podemos establecer que en estos compuestos la movilidad no depende de la temperatura. Podemos, por tanto, afirmar que en estos materiales no es probable la existencia de un mecanismo "hopping" de pequeños polarones (small polarons).

#### V.2.4.-Medidas magnéticas.

Se ha realizado el estudio de la variación de la susceptibilidad magnética de los materiales  $\text{BaLaNiSbO}_6$  y  $\text{BaNdNiTaO}_6$ , para temperaturas comprendidas en el intervalo de 77-300 K, en el primer caso, y de 4.2 a 300 K en el segundo. En las figuras V.2.9 y V.2.10 se presenta la variación de  $\chi^{-1}$  frente a la temperatura para ambos compuestos. La susceptibilidad magnética de estos materiales obedece una ley de Curie-Weiss en el intervalo de temperaturas medido.

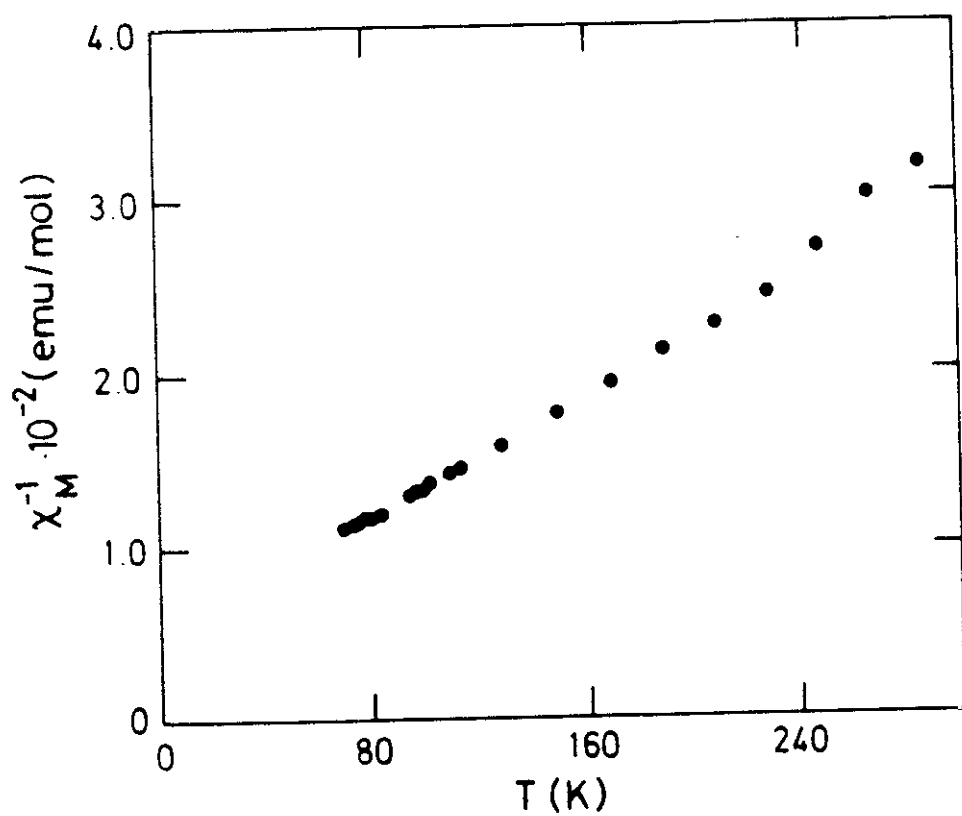


Figura V.2.9. - Variación de  $\chi^{-1}$  con la temperatura para  $\text{BaLaNiSbO}_6$

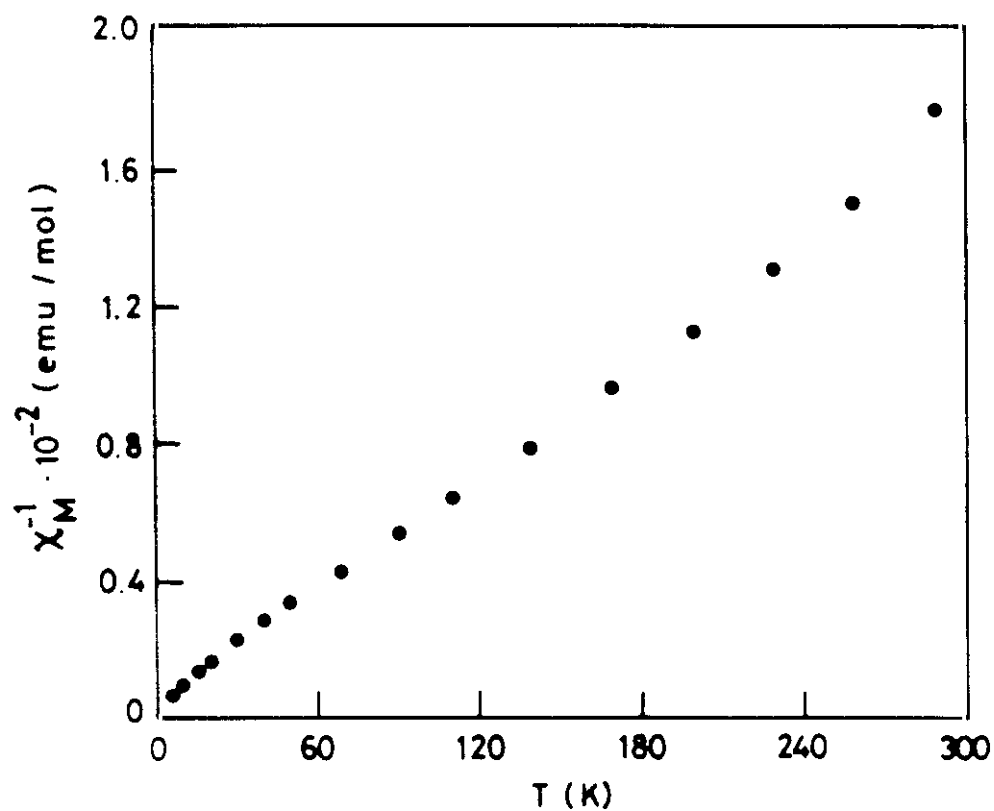


Figura V.2.10. - Variación de  $\chi^{-1}$  con la temperatura de  $\text{BaNdNiTaO}_6$

La constante de Curie determinada es de  $1.04 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ , resultando un momento magnético para  $\text{BaLaNiSbO}_6$ , de 2.88 MB, en buen acuerdo con el previsto para iones  $\text{Ni}^{2+}$  aislados (2.83 MB). El valor de la constante de Weiss obtenida para este compuesto es de -34.53K.

Estos resultados son concordantes con el modelo estructural propuesto; los octaedros  $\text{NiO}_6$  estarían rodeados de seis octaedros  $\text{SbO}_6$ , por lo que no existiría posibilidad de interacciones entre iones  $\text{Ni}^{2+}$  en la estructura.

El material  $\text{BaNdNiTaO}_6$ , en el que el ion  $\text{La}^{3+}$  ha sido sustituido por  $\text{Nd}^{3+}$ , sigue una ley de Curie-Weiss en el rango de temperatura estudiado, obteniéndose un valor de la constante de Curie de  $2.77 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ . Si de este valor restamos el anteriormente hallado para  $\text{Ni}^{2+}$  en el compuesto  $\text{BaLaNiSbO}_6$  ( $1.04 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ), obtenemos el valor de 1.73, correspondiente a la constante de Curie de  $\text{Nd}^{3+}$ . De estos datos, puede deducirse un momento magnético de 3.66 MB que está en buen acuerdo con el previsto para iones  $\text{Nd}^{3+}$  aislados (3.62 MB). El valor de la constante de Weiss para este material es de -32.60K. Resultados similares se obtienen para el material de Sb, por lo que no se discute nuevamente.

## VII. - RESUMEN Y CONCLUSIONES

Los métodos de síntesis utilizados responden a los cerámicos clásicos, en los que se introducen variantes que rebajan, en ciertos casos, las temperaturas y tiempos de tratamientos habituales en sistemas análogos.

En relación con los óxidos descritos de Te(IV), generalmente presentan notables diferencias para su adscripción a tipos estructurales comunes debido a la compleja estereoquímica que adoptan, la cual es concomitante con el efecto del "par solitario" (par de electrones no compartido sobre el telurio). Por tanto, la obtención de series de compuestos de Te(IV) isoestructurales, supone una interesante aportación básica para la sistematización de las peculiaridades que posee este elemento, como semimetal típico. A este respecto, el lantano y la serie lantánida ofrecían unas perspectivas prometedoras, dado el comportamiento homogéneo de estos últimos que cabría esperar. Nuestro estudio estructural se llevó a cabo, con los resultados expuestos, antes de que una contribución aislada (Castro, 1990) aportara la estructura cristalina del derivado  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ .

Esta Memoria establece de modo concluyente, por primera vez, la analogía estructural entre todos estos óxidos,  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  y su descripción sistemática. Igualmente se aporta la excepción de esta norma que corresponde a  $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , como se deduce de los resultados de su estudio por monocristal y microscopía electrónica. Nuestro análisis pone de manifiesto la utilidad del método Rietveld para la caracterización de fases únicas policristalinas que hacen innecesario, en muchos casos, recurrir a la difracción de rayos X en monocristal.

La descripción que se realiza para los poliedros de coordinación de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  (excepto en Lu) es también significativa, y se presenta igualmente en un amplio número de compuestos que se citan más adelante. Los poliedros  $\text{LnO}_8$  resultan de una deformación de antiprismas cuadrados (véase la figura III.1.3a); cada uno de ellos se asocia con unidades análogas

compartiendo aristas. Los Te (IV), por otra parte, son equivalentes en cuanto a su coordinación: los dos enlaces pseudoaxiales definen ángulos inferiores a  $180^\circ$  ( $164^\circ$  en Te1 y  $171^\circ$  en Te2) mientras que los dos enlaces pseudoecuatoriales también cierran su ángulo con respecto al ideal de  $120^\circ$  ( $104^\circ$  en Te1 y  $100^\circ$  en Te2), lo cual concuerda con el modelo establecido para una coordinación de bipirámide trigonal. El par solitario se orientaría hacia el tercer vértice ecuatorial y sería el responsable principal de las reducciones en los ángulos de enlace. En el  $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  no ha sido posible realizar su estudio estructural completo, a pesar de obtener monocristales adecuados, debido a la fuerte absorción que presentan los átomos de Te y Lu. No obstante, los datos de microscopía electrónica y difracción de electrones permiten confirmar los datos deducidos por difracción de rayos X en polvo.

Nuestro estudio de la estabilidad térmica de los compuestos  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  ha conducido a establecer las condiciones de transformación de estas fases en las correspondientes de Te (VI), con eliminación de  $\text{TeO}_2$ , aislándose como producto final los óxidos  $\text{Ln}_2\text{TeO}_6$ . Se han caracterizado todos ellos y se citan en particular los de lantano y lutecio, como ejemplos representativos de las dos estructuras que se obtienen: ortorrómbica y trigonal, respectivamente.

A diferencia de los casos precedentes, los poliedros de coordinación de los lantánidos manifiestan nuevas estereoquímicas. El lantano se localiza en el interior de poliedros  $\text{LaO}_7$  que se asocian mediante aristas comunes (figura III.1.7). El menor tamaño de los iones  $\text{Lu}^{3+}$  parece condicionar una coordinación aun más limitada para su entorno, que llega a ser octaédrico regular. Básicamente, la distribución de los cationes en coordinación octaédrica es parecida a la que se presenta en el NiAs (empaquetamiento hexagonal compacto de aniones, con todos los huecos octaédricos ocupados), donde los cationes comparten caras opuestas a lo largo del eje  $c$  y se unen mediante aristas comunes

sobre las direcciones a y b. En  $\text{Lu}_2\text{TeO}_6$  sólo están ocupadas la mitad de las posiciones octaédricas y, de éstas, un tercio por Te y dos tercios por Lu. A diferencia de lo que ocurre en la estructura tipo rutilo, donde la proporción de cationes es análoga, ahora se conserva el armazón estructural del aristotipo aunque el grado de compartición de elementos comunes con poliedros vecinos es necesariamente menor (figura III.1.8). Desaparecen los contactos mediante caras en la dirección vertical -al estar ausentes la mitad de los octaedros- y la compartición de aristas entre poliedros queda limitada a parejas de éstos, uno de Te y otro de Lu; un número equivalente de octaedros  $\text{LuO}_6$  asocia estas parejas compartiendo vértices.

La susceptibilidad magnética de los compuestos de lantánidos posee mucho interés teórico y aplicado, tanto si se obtienen materiales con iones paramagnéticos aislados como si se presentan interacciones cooperativas entre éstos. La resolución estructural de la serie  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  ofrece, en principio, ambas posibilidades sobre la base de las distancias relativamente grandes entre los iones  $\text{Ln}^{3+}$ , así como el hecho de que comparten una pareja de oxígenos (lo que sería compatible con fenómenos de superintercambio). Sin embargo, en todos los casos, los momentos magnéticos resultantes equivalen a los previstos para los respectivos iones aislados, lo que excluye la segunda posibilidad en todo el intervalo de temperatura en que se han realizado las medidas.

Además de los compuestos de tierras raras anteriores, se han preparado y caracterizado los óxidos diamagnéticos  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  y  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$ , donde todos los elementos tienen el mismo estado de oxidación IV. El cerio no da lugar a óxidos de estequiometría  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , en las condiciones de síntesis descritas, debido a la relativa inestabilidad de su estado de oxidación III frente al habitual IV. Por otra parte, las semejanzas notables entre cerio y torio sugirieron la conveniencia de estudiar comparativamente ambos oxoteluratos(IV). Efectivamente, los dos óxidos  $\text{MTe}_2\text{O}_6$

resultaron ser isoestructurales y el refinamiento de Rietveld permite establecer las características geométricas de los elementos implicados. Los poliedros de coordinación  $\text{MO}_8$  son irregulares y próximos a prismas trigonales biapicados sobre dos caras rectangulares; en cambio, el telurio reduce su coordinación a una piramidal triangular, que es la mínima conocida para oxocompuestos de telurio(IV). En ambos aspectos son notorias las diferencias con los compuestos de la serie precedente. Las cadenas  $\text{MO}_8$  se desarrollan sobre la dirección [100] y se unen entre sí mediante las pirámides  $\text{TeO}_3$ , que muestran fuertes efectos direccionales del par solitario con lo que resulta una estructura muy abierta.

Es de especial importancia en la química del estado sólido el estudio de materiales que pudieran exhibir propiedades eléctricas, específicas. Entre los potenciales conductores iónicos, los sistemas que poseen litio como portador son los que parecen ofrecer mejores posibilidades y, por consiguiente, la obtención de nuevos derivados que incorporen este catión en la estructura constituyó uno de los objetivos del presente trabajo. La elección del tipo estructural perovskita resulta, además, oportuna por cuanto permite una amplia flexibilidad en la simetría y en la composición de forma que resultan sistematizables las variaciones estructurales y de propiedades que se pueden presentar.

En lo que sigue, se comentan los resultados más destacados de perovskitas de lantánidos con  $\text{Te(VI)}$  o  $\text{Sb(V)}$  que incorporan otros cationes en su estructura. Las medidas de propiedades magnéticas o eléctricas complementan el análisis estructural detallado que también se presenta.

Los lantánidos más voluminosos, La, Pr y Nd, dan lugar a fases únicas de estequiometría  $\text{MLnLiTeO}_6$  con los alcalinotérreos Ca, Sr y Ba (M); únicamente con el  $\text{Sr}^{2+}$ , cuyo radio iónico es intermedio a los otros dos, se ha podido ampliar la serie de



compuestos hasta el Gd. Parecen, por tanto, ser requisitos de tamaño los que afectan esencialmente a la estabilidad estructural y delimitan la formación de estas fases. Ello con independencia de la simetría cristalográfica de cada serie, ya que las dos primeras son monoclinicas (G.E.  $P2_1/n$ ) y la tercera es cúbica ( $Fm\bar{3}m$ ), de muy alta simetría (holoédrica). En todos los casos, los cationes más voluminosos,  $\text{Ln}^{3+}$  y  $\text{M}^{2+}$ , pasan a ocupar aleatoriamente los intersticios de más alta coordinación: 8 en las monoclinicas y 12 en la cúbica. Por consiguiente, los cationes litio y telurio se localizan en el entramado básico de octaedros (posiciones B de la perovskita). Los valores del parámetro  $c$  en las primeras y del  $a$  en la segunda sugieren un ordenamiento de estos cationes B, lo cual es compatible con la existencia de reflexiones atribuibles a las superestructuras respectivas.

Para analizar la distorsión cristalográfica cúbica (perovskita de Ba) a monoclinica (con Ca y Sr) resulta útil considerar como referencia intermedia la estructura tipo  $\text{LuFeO}_3$ , ortorrómbica, a partir de los valores de los respectivos parámetros reticulares y de la coordinación de los cationes. Como resultado, puede concluirse que los octaedros básicos  $\text{TeO}_6$  y  $\text{LiO}_6$  se ordenan en la red en posiciones contiguas y son los cationes A ( $\text{Ln}^{3+}$  y  $\text{M}^{2+}$ ) los responsables de la simetría del conjunto. Cuando este par de cationes A adopta una coordinación 8 de oxígenos, los octaedros del entramado se inclinan y giran, en las direcciones  $[001]$  y  $[110]$  respectivamente. Debido al ordenamiento de  $\text{Li}^+$  y  $\text{Te}^{6+}$  en posiciones octaédricas y a la inclinación respecto a  $[001]$ , la red deja de ser ortogonal y se produce la ligera distorsión monoclinica observada (donde  $\beta \approx 90^\circ$ ). Por tanto, el modelo es coherente con los valores deducidos para los parámetros angulares,  $w$  y  $j$ , ya que en todos los casos, los correspondientes al Li son muy próximos a los del Te, siendo atribuibles sus pequeñas diferencias a la mayor imprecisión en las coordenadas atómicas del litio.

La naturaleza ordenada de las fases obtenidas y la homogeneidad de los materiales se corrobora mediante su estudio por microscopía electrónica y difracción de electrones. En las perovskitas monoclinicas, se observan diagramas de difracción que en principio podrían corresponder a una red cúbica de parámetro doble al de la celda elemental. Pero las imágenes de la estructura muestran que tales diagramas son el resultado de la contribución de tres dominios, en los cuales se individualizan con buena aproximación los valores de los parámetros reticulares deducidos por rayos X. Análogamente, para los materiales de calcio se correlacionan los índices de las reflexiones observadas, asignados en su simetría monoclinica, con los correspondientes a una fase cúbica ideal.

El comportamiento magnético de estas tres series de perovskitas es análogo al encontrado en la antes comentada para los óxidos  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , de forma que la susceptibilidad magnética resulta de la contribución de iones lantánidos aislados. Este hecho es consecuencia de que estadísticamente los iones paramagnéticos se encuentran rodeados de otros diamagnéticos, tanto en las posiciones A ( $\text{M}^{2+}$ ) como en las B ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Te}^{6+}$ ). Todos los miembros siguen la ley de Curie-Weiss por encima de unos 30 K, lo que excluye interacciones cooperativas.

Para el diseño de los materiales con propiedades específicas es requisito previo el conocimiento de la estructura anfitrión así como la distribución de los iones responsables de la propiedad buscada. Así, una vía para intercambiar las posiciones de los cationes en las perovskitas consiste en introducir en la estructura algunos iones de tamaño y/o carga adecuados en el retículo B, de forma que ello condicione la entrada de los restantes en el retículo A. Si este proceso se aplica en el caso del litio, se pueden situar otros cationes monovalentes de tamaño adecuado en los entornos de mayor coordinación -potenciales portadores en procesos de conductividad iónica, por ejemplo-. Además, estos entornos están conectados mediante cavidades más

abiertas -delimitadas por los oxígenos en los centros de las aristas del cubo ideal- con lo cual la movilidad de tales cationes se vería favorecida. No obstante, los portadores en A habrán de poseer mayor tamaño y este factor estructural limitará su desplazamiento sobre dichas posiciones, por una parte. Por otra, también será preciso que al menos una fracción de las posiciones A estén vacantes, para permitir la movilidad efectiva de los cationes.

El estudio hasta ahora realizado se centra en la obtención de perovskitas en las que los alcalinos se localizan en las posiciones A y se continuará con nuevas fases en las que se pueda introducir  $\text{Li}^+$  en alta coordinación, a la vez que se libere una fracción de dichas posiciones. Obviamente la proporción de portadores o bien la fracción de posiciones accesibles, según cual predomine, serán los factores limitantes del proceso de conducción.

Con esta perspectiva se han sintetizado los compuestos  $\text{MLaMgTeO}_6$ , donde los cationes sodio y potasio se localizan en el retículo A junto con el lantano. Los primeros elementos de la serie lantánida parecen responder a un esquema estructural semejante, aunque la obtención de fases únicas presenta algunas dificultades complementarias y no se incluye aquí su caracterización. Los alcalinos más pesados son demasiado voluminosos para su incorporación a la red y, en todo caso, serían menos aptos como portadores.

Estas nuevas perovskitas presentan parámetros muy semejantes a los encontrados en la serie anterior pero surgen algunas complicaciones en cuanto a la reflexión (001), en principio prohibida en el grupo espacial  $P2_1/n$  (por la presencia del plano de deslizamiento, que afecta a las reflexiones  $h0l$ ), así como al aumento de la intensidad de la reflexión (111). Para la resolución de estas cuestiones se han propuesto diferentes alternativas tomando como modelo la estructura pseudo-tetragonal de  $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ .

Como resultado se sugiere el ordenamiento alternado de los cationes en las posiciones B (Te y Mg), adscribiéndose la estructura a un grupo espacial monoclinico,  $P2_1$  o  $P2_1/m$ ; los otros cationes (Na y La) se ordenarían en planos a lo largo del eje  $c$ , aunque en coordinación 8 como consecuencia de la inclinación de los octaedros  $BO_6$ .

Las deducciones comentadas, que resultan del análisis de Rietveld de los perfiles de difracción de rayos X, se corroboran con el estudio por microscopía electrónica de estos materiales. Se manifiesta la presencia de "twinning", o crecimiento del cristal con diferentes orientaciones.

Con objeto de complementar lo anterior, referido a óxidos mixtos de Te(VI) y particularmente los de estructura perovskita, se han sintetizado nuevas fases con Sb(V) con este mismo tipo estructural. Ello confirma las semejanzas estereoquímicas entre ambos semimetales en sus máximos estados de oxidación y permitirá en el futuro combinar ambos elementos en las mismas fases, graduando así la valencia o el número de los restantes cationes.

Se ha preparado y caracterizado el compuesto  $La_2LiSbO_6$  como único miembro de la serie lantánida que, en principio, habrían podido obtenerse con estructura tipo perovskita. Parecen ser factores de tamaño los determinantes de que no se aislen los otros miembros, ya que las distribuciones de cargas serían equivalentes en todos ellos (aunque diferentes a las que se tienen en los compuestos de telurio). En efecto, en ningún caso se han formado perovskitas con los demás lantánidos y los diversos intentos de preparar compuestos del tipo  $(LnLa)LiSbO_6$  sólo han conducido al derivado mixto,  $Nd_{0.5}La_{1.5}LiSbO_6$ . Es decir, el propio  $La^{3+}$  parece encontrarse en el límite de tolerancia estructural ya que sólo admite una sustitución del 25% por otro catión lantánido de radio inferior.

Para ambos materiales se asigna el grupo espacial ya encontrado para otras perovskitas monoclinicas,  $P2_1/n$ , y la descripción de la estructura, en lo que concierne a los poliedros de coordinación, resulta análoga. Los cationes en posiciones octaédricas (Sb y Li) se distribuyen ordenadamente sobre el eje  $c$  y los voluminosos (La y Nd) adoptan entornos próximos a prismas triangulares biapicados.

En los materiales que contienen litio, los resultados de difracción de rayos X son insuficientes para precisar las distancias de enlace Li-O como consecuencia de su bajo factor de dispersión, sobre todo cuando en la red hay otros elementos de altos números atómicos. Con objeto de verificar la validez de los refinamientos realizados por rayos X, se ha estudiado por difracción de neutrones la perovskita  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ . Su elección para este estudio -dada la dificultad de acceder a la técnica de neutrones, sobre todo en los últimos tiempos- se ha basado en que el grupo espacial  $P2_1/n$  es bastante general en los materiales estudiados y posee tres iones pesados (dos de La y un Sb) por fórmula, por lo cual parece un buen candidato para contrastar los refinamientos antedichos.

Los resultados obtenidos mediante ambas técnicas presentan muy buen acuerdo y, por tanto, pueden aceptarse sin muchas reservas las conclusiones expuestas deducidas por rayos X.

Por último, se discute brevemente el sistema  $\text{MLnNiSbO}_6$ , cuya extensión también es bastante limitada dentro del rango de las perovskitas, puesto que se obtienen solamente las correspondientes combinaciones Sr-La, Ba-La y Ba-Nd. De nuevo, cabe atribuir a factores de tamaño estas restricciones ya que sólo se integran cationes relativamente voluminosos, además del antimonio. Con respecto a la serie antes discutida,  $\text{MLnLiTeO}_6$ , se trata de obtener una semejante con Sb(V), lo que conlleva la sustitución del litio por un catión divalente. Según lo comentado, dichos compuestos de telurio tenían un comportamiento magnético

debido a la contribución de iones aislados; la introducción ahora del catión paramagnético Ni(II) podría favorecer interacciones magnéticas entre los retículos A y B y, por consiguiente, nuevas perspectivas aplicadas en estos sistemas.

Se ha llevado a cabo la caracterización estructural de los materiales  $MLnNiSbO_6$  deduciéndose una simetría monoclinica y grupo espacial  $P2_1/n$ . Los poliedros de coordinación resultan semejantes a los ya vistos reiteradamente y estas conclusiones se apoyan también en los resultados de difracción de electrones.

Estos compuestos, a diferencia de lo que ocurre en todos los anteriores, presentan conductividad eléctrica, que se ha medido por el método de Van der Pauw. Los datos obtenidos para el compuesto  $BaNdNiSbO_6$ , que se comparan con los análogos de Nb y Ta, muestran que estos materiales son pobres conductores y sus valores de energía de activación se encuentran en el intervalo de 1.2-1.4 eV. A pesar de la baja conductividad observada, se abre un campo muy interesante en las propiedades eléctricas de las perovskitas y de otros materiales en general, lo cual ha incentivado la instalación y puesta a punto de otras técnicas complementarias para evaluar estas propiedades (efecto Seebeck). Por otra parte, se ha confirmado la influencia decisiva del Ni(II) sobre la conductividad electrónica en varios otros ejemplos, como  $BaLaNiTaO_6$ ,  $SrLaNiTaO_6$  y  $SrNdNiNbO_6$  (cuya caracterización no se incluye en la presente memoria, resultando ser isoestructurales con las fases descritas en este apartado). Los compuestos con lantano aportan los valores más altos de la conductividad, con independencia de los restantes cationes en las posiciones A o B. En todos los casos, se concluye que se trata de conductores electrónicos, siendo los electrones los portadores de carga (tipo  $n$ ) y, adicionalmente, cabe excluir un mecanismo de conducción por pequeños polarones.

Por lo que respecta a las propiedades magnéticas de la serie considerada,  $MLnNiSbO_6$ , también se aprecia un comportamiento

tipo Curie-Weiss en el intervalo de temperaturas estudiado y los valores de la susceptibilidad deducidos se corresponden nuevamente con la mera contribución de los iones aislados. Por consiguiente, no se producen interacciones de acoplamiento entre iones Ni(II) ni entre éstos y los lantánidos, en los casos en que éstos son paramagnéticos.

Todo lo anterior perfila la metodología seguida en el transcurso de la presente investigación y permite establecer las siguientes conclusiones generales:

- Se han obtenido mediante métodos de síntesis cerámicos varias series de óxidos mixtos de Te(IV), Te(VI) y Sb(V) que, en conjunto, amplían notablemente los sistemas conocidos de óxidos mixtos de estos semimetales. En los compuestos de Te(IV) se pone de manifiesto la influencia estereoquímica del electrónico no compartido en los poliedros de coordinación que adopta este elemento. Para el estudio de sus posibles aplicaciones se analizan las propiedades magnéticas y eléctricas, que se interpretan a partir de la estructura cristalina de cada sistema.
- Se describe la estructura de los derivados  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (Ln = La - Yb) confirmándose su analogía estructural, que se había descrito anteriormente sobre los parámetros reticulares, y se establece que el compuesto  $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  adopta una estructura diferente a los restantes derivados. Los miembros de esta serie que poseen iones  $\text{Ln}^{3+}$  paramagnéticos presentan susceptibilidades magnéticas correspondientes a iones aislados; lo cual, es compatible con las distancias relativamente altas Ln - Ln y Ln - O - Ln, deducidas a partir de los poliedros de coordinación  $\text{LnO}_8$ . La coordinación del Te(IV) puede referirse a una distribución bipiramidal triangular de oxígenos en las unidades  $\text{TeO}_4$ , con el par no compartido orientado hacia un vertice ecuatorial.

- Como resultado del estudio de la estabilidad térmica de estos compuestos,  $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , se aíslan los óxidos de Te(VI),  $\text{Ln}_2\text{TeO}_6$ , por oxidación y eliminación parcial del telurio en los precursores. Su estructura se relaciona con un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones, donde quedan vacantes la mitad de las posiciones octaédricas, resultando un ordenamiento de poliedros muy distinto al de rutilo (tipo estructural también relacionado con dicho empaquetamiento). En estos casos los lantánidos adoptan una coordinación octaédrica de oxígenos, pero habitual, y comparten aristas y vértices con los octaedros  $\text{TeO}_6$ . En el curso de la descomposición térmica, se identifican las fases  $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{O}_9$  como productos intermedios.
- La caracterización estructural de los óxidos  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  y  $\text{ThTe}_2\text{O}_6$  establece que no se trata de superestructuras derivadas de la fluorita, como se había descrito anteriormente. Los elementos tetravalentes definen poliedros muy irregulares:  $\text{MO}_8$ , que se encadenan compartiendo aristas paralelamente al eje  $a$ , y  $\text{TeO}_3$ , pirámides triangulares, que asocian las cadenas.
- Se han obtenido y caracterizado la serie con estructura tipo perovskita  $\text{MLnLiTeO}_6$ , con los alcalino-térreos  $\text{Ca(La-Nd)}$ ,  $\text{Sr(La-Gd)}$  y  $\text{Ba(La-Nd)}$ . Los límites para la incorporación de los cationes  $\text{Ln}^{3+}$  en cada una de las series parecen determinados por factores de tamaño. Por otra parte, se observan significativas variaciones en la simetría cristalina en función del catión divalente: las perovskitas de calcio y estroncio son monoclinicas mientras que las de bario son cúbicas. En este trabajo se correlaciona esta distorsión estructural con los ángulos de inclinación de los octaedros  $\text{BO}_6$  (Li, Te, ordenados en la estructura) y con la coordinación de los iones  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{Ln}^{3+}$  (8 en las fases monoclinicas y 12 en las cúbicas, distribuidos al azar). La interpretación de sus propiedades magnéticas se realiza de forma análoga a la antes comentada, sin que se manifiesten efectos cooperativos.



- Con objeto de variar las posiciones ocupadas por cationes monovalentes en la estructura tipo perovskita, se han estudiado los compuestos  $\text{NaLaMgTeO}_6$  y  $\text{KLaMgTeO}_6$ , en los cuales los alcalinos pasan a intersticios de alta coordinación, junto con el lantano. Tras un análisis detallado de posibles alternativas, se sugieren los grupos espaciales  $P2_1$  o  $P2_1/m$  compatibles con los datos experimentales de difracción de rayos X. El modelo estructural propuesto consiste en un ordenamiento de los iones  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{La}^{3+}$  en planos perpendiculares al eje  $c$ .
- Los únicos miembros de la serie  $\text{Ln}_2(\text{LiSb})\text{O}_6$  que se han podido obtener son el de lantano y un derivado de éste por sustitución parcial con neodimio,  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{LiSbO}_6$ , ya que todos los restantes no se han aislado como fases únicas. Ambos materiales son isoestructurales y se describen mediante una distribución alternada de octaedros  $\text{LiO}_6$  y  $\text{SbO}_6$  que definen intersticios prismático-trigonales biapicados en cuyo interior se localizan los  $\text{Ln}^{3+}$ .
- El estudio por difracción de neutrones de  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$  ha permitido confirmar el modelo propuesto a partir de difracción de rayos X y de electrones, y también permite contrastar la validez de las deducciones correspondientes a los restantes con litio, sobre la base de la buena concordancia entre los resultados de estas técnicas.
- Se ha tratado de obtener series relacionadas con las anteriormente comentadas  $\text{MLn}(\text{LiTe})\text{O}_6$ , mediante la sustitución de la pareja de elementos en coordinación octaédrica por otra isoeléctrica ( $\text{NiSb}$ ). Con ello se introduce un nuevo factor -la presencia de cationes paramagnéticos y con orbitales  $d$  parcialmente ocupados en las posiciones B de la perovskita- que pudiera influir en las propiedades magnéticas y/o eléctricas de los materiales. En las condiciones de síntesis empleadas se han aislado tres nuevos óxidos isoestructurales, que se describen en el mismo grupo espacial  $P2_1/n$  que sus homologos de la serie de

referencia. La susceptibilidad magnética se interpreta como simple contribución de los iones aislados ( $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ ) sin que, por tanto, existan interacciones entre ambos.

- Por lo que respecta a las propiedades eléctricas de los materiales, se ha estudiado la conductividad electrónica (método de Van der Pauw y efecto Seebeck), deduciéndose que los portadores son electrones y con valores de las energías de activación en el intervalo de 0.9 -1.4 eV para la mayoría de ellos. Estos resultados se han contrastado con otras perovskitas isoestructurales ( $\text{NbNi}$  y  $\text{TaNi}$ ) encontrando que, de todos ellos, el compuesto que presenta mejor conductividad es  $\text{BaLaNiNbO}_6$ .

## VII. - BIBLIOGRAFIA

Alvarez I., Tesis de Licenciatura, Universidad Complutense de Madrid (1992).

Alvarez I. López M.L., González C., Jerez A., Veiga M.L. y Pico C.; Solid State Ionics (En prensa).

Amarilla M., Veiga M.L., Pico C., Gaitán M. y Jerez A.; Inorg. Chem. **28**, 1701 (1989).

Arnoudov M., Dimitriev Y. y Markova L.; Mat. Res. Bull. **17**, 1121 (1982).

Attfield M.P., Battle P.D., Bollen S.K., Kim S.H., Powell A.V. y Workman, J. Solid State Chem. **96**, 344 (1992).

Battle P.D. y Jones C.W., Mat. Res. Bull. **22**, 1623 (1987).

Beaury L., Deronet J., Porcher P., Caro P. y Feldman P.G. ; J. Less-Common Metals **126**, 263 (1983).

Blasse G. y Gorsmit A.F., J. Solid State Chem **6**, 513 (1973).

Blasse G. y Corsmit, J. Solid State Chem. **10** (1974).

Blasse G. y Van Den Heuvel G.P., J. Solid Stete Chem. **10**, 206 (1974).

Bernal S., Botana F.J., García R. y Rodríguez-Izquierdo J.M., Rectivity Solids **4**, 23 (1987).

Botto I.L. y Baran E.J.; Z. Anorg. Allg. Chem. **484**, 215 (1982).

Cagliotti G., Paoletti A. y Ricci F.P., Nucl. Instrum. **3**, 223 (1988).

Carnall W.T., Fielas P.R. y Rajnak K.; J. Chem. Phys. **44**, 4412 (1969).

Caro P., Derouet J., Beaury L. y Soulie E.; J. Chem. Phys. **70**(5), 2542 (1979).

Caro P., Derouet J., Teste de Sagey G. y Chaminade J.P.; J. Chem. Phys. **74**, 2698 (1981).

Castro A., Enjalbert R., Loyd D., Rasines I. y Galy J.; J. Solid State Chem.; **85**, 100 (1990).

Cox P.A., "The electronic structure and chemistry of solids", Oxford (1987).

Cox P.A., "Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties". Clarendon Press-Oxford (1992).

Darriet J., Guillaume G., Whilhelmi K. A. y Galy J.; Acta Chem. Scand. **26**, 59 (1972).

Delange C., Carpy A., H'Naïfi D. y Goursolle M.; Acta Cryst. **C42**, 1475 (1986).

Figgis B.N. y Lewis J., "Techniques of Inorganic Chemistry", Vol **4**, Interscience, New York (1965).

Gaitán M., Jerez A., Pico C., y Veiga M.L.; Mat. Res. Bull. **22**, 447 (1987).

Galy J.; NBS, Spec. Publ. **364**, 29 (1972).

García-Martín S., Veiga M.L., Jerez A., Gaitán M. y Pico C.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2141 (1988).

González-Calbet J.M., Vegas A., Vallet-Regí M. y Alario-Franco M.A., *Acta Cryst.* **B42**, 167 (1986).

Goldschmith V.M., *Skr. Nor. Vidensk. Akad. Oslo*, 2 (1926).

Greatrex R., Greenwood N.N., Lal M. y Fernández I., *J. Solid State Chem.* **30**, 137 (1979).

Groen W.A., van Berkel F.P.F. y Ijdo D.J.W., *Acta Cryst.* **C42**, 1472 (1986).

Guo M.D., Aldred A.T. y Chang S.K., *J. Phys. Chem. Solids*, **48**(3), 229 (1987).

Henry W.E., *Phys. Rev.* **88**, 559 (1952).

Isasi J., Veiga M.L., Botto I.L., Fernández F., Saenz-Puche R. y Pico C., *Proc. Quim. Inorg. (R.S.E.Q.)*, Toledo, España, 1989.

Isasi J., Veiga M.L., Jerez A., Lopez M. L. y Pico C. *J. Mater. Chem.*, 1(6), 1027 (1991).

Iyer P.N. y Smith A.J., *Acta Cryst.* **23**, 740 (1967).

Jayansakar C.K., Anti-Fidancev E., Lamaitre-Blouse M. y Porcher P.; *Phys. Status Solidii* **133**, 345 (1986).

Lacorre P., Torrance J.B., Pannetier J., Nazzari A.I., Wang P.W. y Huang T.C., *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).

Lallemant A., *Ann. Phys. Paris*, **3**, 97 (1935).

Lauher J.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **100**(4), 5305 (1987).

Laureiro Y., Veiga M.L., Fernández F., Saenz-Puche R. Jerez A. y Pico C.; *J. Less-Common Met.* **157**, 335 (1990).

Liegeois-Duyckaerts M. y Tarte P., Spectrochim. Acta **30A**, 1771 (1974).

Lindgren O.; Acta Cryst. **B32**, 3347 (1976).

López M.L., Veiga M.L., Fernández F. Jerez A. y Pico C.; J. Less-Common Metals 166, 367 (1990).

López M.L., Veiga M.L., Jerez A. y Pico C.; Powder Diffract. 7(1), 32 (1991)

López M.L., Veiga M.L., Jerez A., Saez- Puche R. y Pico C.; J. Solid State Chem.; 0000, (1992).

López M.L., Veiga M.L., Jerez A. y Pico C.; Mat. Res. Bull. 25, 1271 (1990).

López M.L., Veiga M.L., Jerez A. y Pico C.; Mat. Res. Bull. 27, 647 (1992).

López M.L., Veiga M.L., Jerez A. y Pico C.; Mat. Res. Bull. 25 1271 (1990).

López M.L., Veiga M.L., Jerez A. y Pico C.; J. Less-Com. Metals 175, 235 (1991).

López M.L., Alvarez I., Gaitán M., Jerez A., Pico C. y Veiga M.L.; Solid State Ionics, 0000, (1992).

Louer D. y Louer M., J. Appl. Cryst. **5**, 271 (1972).

Louer D. y Vargas R., J. Appl. Cryst. **15**, 542 (1982).

Marezio M., Remeika J.P. y Dernier P.D., Acta Cryst. **B26**, 2008 (1970).

Martínez-Carrera S., Sanz J. Pico C. Gaitán M., Jerez A. y Veiga M.L.; Mat. Res. Bull. 22, 1405 (1987).

Maunier G., Darriet J. y Galy J.; J. Solid State Chem. 6, 67 (1973).

McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Parekzkin B., Wong W. y Hubbard C.R., Powder Diffract. 1, 140 (1986).

Megaw H.D., J. Phys. Paris Supp. 33 (C2), 1 (1972).

Nathansohn S.; J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 741 (1968).

Pauw L.J., Phil. Res. Repts. 13 (1958).

Pico C., Castro A., Veiga M.L., Gutiérrez-Puebla E., Monge M.A. y Ruiz-Valero C.; J. Solid State Chem. 63, 172 (1982).

Ramos E., Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1991).

Ramos E., Alvarez I., López M.L., Veiga M.L., Gaitán M., Pico C., Soria J. y Jerez A.; Mat. Res. Bull. 0000 (1992).

Redman M.J., Binnie W.P. y Carter J.R.; J. Less-Common Met. 16, 407 (1968).

Rietveld H.M., J. Appl. 16, 183 (1983).

Rodríguez- Carvajal J., Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona (1984).

Rodríguez- Carvajal J., Programas de cálculo. Instituto de Ciencias de los Materiales. Barcelona (1985).

Rodríguez- Carvajal J., Programa Fullprof. ILL, Grenoble, Francia (1990).



Rosynek M.P. y Magnuson D.T., J. Catal. **46**, 402 (1977).

Saez-Puche R., Norton M., White T.R. y Glaunsinger W.S., J. Solid State Chem. **50**, 281 (1983).

Saez-Puche R., Antic-Fidancev E., Lemaitre-Blaise M. y Porcher P.; J. Less-Common Met. (1989)

Shannon R.D.; Acta Cryst. **A32**, 75 (1976).

Siebert H., Anuendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, p.19, p.103, Springer, Berlin (1966).

Sleight A.W. y Weiher J.F., J. Phys. Chem. Solids **33**, 679 (1972).

Trömel M., Hützler F.W., Burckhardt H.G., Platte Chr., Münch E., Z. Anorg. Allg. Chem. **551**, 95 (1987).

van Vleck J.H.; "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford Univ. Press, London (1965).

Vila E., "Programa de Comunicación DADA2" (CSIC) (1986).

Werner P.E., University of Stockholm, S-106, 91. Estocolmo. Suecia (1984).

West A.R., "Solid State Chemistry". Wiley (1990).

Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. 5th. Clarendon-Press (1984).

Woltjer H.R. y Kamerling H., Commun Kamerling onnes Lab. Univ. Leiden, 1670 (1923).

Young R.A. y Wiles D.B., J. Appl. Cryst. **15**, 430 (1982).

## VIII. - APENDICE

Tabla VIII.1.- Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ), e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
1	0 0 2	11.514	92.	112.
2	2 0 0	14.924	12.	0.
3	2 0 $\bar{2}$	16.127	17.	8.
4	1 1 0	18.954	33.	21.
5	1 1 $\bar{1}$	19.200	3.	1.
6	1 1 1	20.426	5.	1.
7	1 1 $\bar{2}$	21.107	4.	4.
8	2 0 2	21.307	1.	1.
9	0 0 4	23.145	2.	6.
10	1 1 $\bar{2}$	23.306	7.	6.
11	2 0 4	23.826	5.	2.
12	1 1 $\bar{3}$	24.303	25.	20.
13	1 1 3	27.173	3624.	3673.
14	3 1 $\bar{1}$	27.851	58.	79.
15	3 1 $\bar{2}$	28.364	1.	2.
16	1 1 4	28.383	34.	47.
17	3 1 0	28.559	32.	39.
18	4 0 $\bar{2}$	29.078	20.	45.
19	3 1 3	30.041	2436.	2392.
20	4 0 0	30.108	1070.	1052.
21	3 1 1	30.411	1.	1.
22	2 0 4	31.043	58.	87.
23	1 1 4	31.702	0.	5.
24	4 0 $\bar{4}$	32.585	1.	6.
25	3 1 4	32.719	9.	17.
26	1 1 $\bar{5}$	33.056	0.	3.
27	3 1 $\bar{2}$	33.233	3.	6.
28	2 0 $\bar{6}$	34.038	902.	910.
29	0 0 6	35.025	4.	4.
30	0 2 0	35.229	585.	550.
31	4 0 2	35.318	7.	7.
32	0 2 1	35.726	7.	5.
33	3 1 $\bar{5}$	36.203	2.	2.
34	1 1 5	36.689	22.	25.
35	3 1 3	36.830	19.	19.
36	0 2 $\bar{2}$	37.181	3.	0.
37	1 1 $\bar{6}$	38.147	1.	0.
38	2 2 $\bar{1}$	38.248	20.	7.
39	2 2 0	38.453	3.	3.
40	2 2 $\bar{2}$	38.968	2.	0.
41	0 2 3	39.504	1.	1.
43	4 0 $\bar{6}$	39.558	44.	24.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
44	2 2 $\bar{1}$	39.570	14.	8.
45	3 1 $\bar{6}$	40.318	32.	36.
46	2 2 $\bar{3}$	40.571	90.	100.
47	5 1 $\bar{2}$	40.577	48.	54.
48	5 1 $\bar{1}$	40.844	0.	0.
49	3 1 $\bar{4}$	41.033	1.	2.
50	5 1 $\bar{3}$	41.193	1.	1.
51	2 2 2	41.539	2.	0.
52	5 1 0	41.978	0.	0.
53	1 1 6	42.018	0.	0.
54	2 0 6	42.126	606.	645.
55	0 2 $\bar{4}$	42.578	1.	1.
56	5 1 $\bar{4}$	42.658	0.	0.
57	2 2 $\bar{4}$	42.977	17.	6.
58	4 0 $\bar{4}$	43.398	2.	0.
59	1 1 $\bar{7}$	43.560	4.	3.
60	5 1 $\bar{1}$	43.925	2.	0.
61	6 0 $\bar{2}$	43.961	10.	3.
62	2 2 $\bar{3}$	44.267	22.	28.
63	5 1 $\bar{5}$	44.906	14.	22.
64	3 1 $\bar{7}$	44.932	0.	1.
65	6 0 $\bar{4}$	45.336	10.	8.
66	2 0 8	45.387	0.	0.
67	3 1 5	45.719	1.	1.
68	6 0 0	45.858	0.	0.
69	2 2 $\bar{5}$	46.084	0.	1.
70	4 2 $\bar{1}$	46.259	0.	0.
71	0 2 5	46.284	7.	6.
72	4 2 $\bar{2}$	46.306	3.	2.
73	5 1 2	46.604	0.	0.
74	4 2 $\bar{1}$	47.005	749.	674.
75	4 2 $\bar{3}$	47.144	58.	57.
76	0 0 8	47.309	6.	6.
77	1 1 7	47.631	0.	0.
78	2 2 $\bar{4}$	47.652	6.	9.
79	5 1 6	47.852	13.	25.
80	4 2 $\bar{1}$	48.517	3.	4.
81	4 2 $\bar{4}$	48.743	0.	0.
82	4 0 $\bar{8}$	48.767	2.	6.
83	1 1 $\bar{8}$	49.245	0.	1.
84	6 0 $\bar{6}$	49.772	440.	418.
85	2 2 $\bar{6}$	49.795	568.	549.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
86	5 1 3	49.928	620.	636.
87	3 1 8	49.957	5.	6.
88	0 2 6	50.524	14.	14.
89	6 0 2	50.742	3.	3.
90	4 2 2	50.742	31.	29.
91	3 1 6	50.804	5.	5.
92	4 2 5	51.048	11.	8.
93	5 1 7	51.408	8.	2.
94	2 2 5	51.603	10.	3.
95	4 0 6	53.346	20.	37.
96	1 1 8	53.500	0.	0.
97	4 2 3	53.618	36.	38.
98	5 1 4	53.813	1.	1.
99	4 2 6	53.997	3.	3.
100	2 2 7	54.029	2.	2.
101	2 0 8	54.104	13.	10.
102	1 3 0	54.586	33.	32.
103	1 3 1	54.685	1.	1.
104	7 1 3	55.119	494.	530.
105	7 1 2	55.134	0.	0.
106	1 1 9	55.185	462.	507.
107	1 3 1	55.192	5.	5.
108	0 2 7	55.225	8.	9.
109	3 1 9	55.339	35.	41.
110	1 3 2	55.486	12.	14.
111	5 1 8	55.498	1.	1.
112	7 1 4	55.803	0.	0.
113	7 1 1	55.849	18.	19.
114	2 2 6	56.046	400.	432.
115	3 1 7	56.241	7.	9.
116	1 3 2	56.488	7.	9.
117	6 0 8	56.738	0.	1.
118	1 3 3	56.970	1.	4.
119	4 2 4	57.081	1.	2.
120	7 1 5	57.171	7.	14.
121	7 1 0	57.246	1.	2.
122	4 2 7	57.525	8.	17.
123	6 2 2	57.543	0.	1.
124	2 0 10	57.608	1.	2.
125	6 2 3	57.774	10.	16.
126	6 2 1	57.994	5.	6.
129	6 0 4	58.066	1.	1.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
130	5 1 5	58.196	21.	19.
131	1 3 3	58.444	316.	306.
132	6 2 4	58.682	13.	13.
133	2 2 8	58.724	5.	6.
134	3 3 1	58.811	7.	7.
135	3 3 2	59.093	8.	6.
136	1 3 4	59.103	16.	12.
137	6 2 0	59.117	3.	2.
138	7 1 6	59.192	0.	0.
139	3 3 0	59.201	34.	29.
140	7 1 1	59.295	2.	2.
141	4 0 10	59.535	0.	0.
142	1 1 9	59.624	23.	31.
143	3 3 3	60.041	349.	358.
144	5 1 9	60.063	374.	381.
145	8 0 2	60.119	10.	10.
146	0 0 10	60.202	0.	0.
147	6 2 5	60.247	5.	5.
148	3 3 1	60.256	2.	2.
149	8 0 4	60.275	1.	1.
150	0 2 8	60.337	0.	0.
151	6 2 1	60.889	22.	15.
152	2 2 7	60.930	1.	1.
153	1 3 4	61.021	1.	0.
154	3 1 10	61.052	4.	4.
155	4 2 5	61.075	1.	1.
156	1 1 10	61.382	1.	2.
157	4 2 8	61.577	2.	2.
158	3 3 4	61.638	4.	3.
159	7 1 7	61.826	0.	0.
160	1 3 5	61.846	3.	2.
161	7 1 2	61.956	1.	0.
162	3 3 2	61.956	12.	8.
163	3 1 8	62.007	0.	0.
164	6 2 6	62.440	261.	251.
165	8 0 0	62.592	190.	187.
166	5 1 6	63.028	0.	0.
167	8 0 6	63.050	2.	2.
168	6 2 2	63.278	2.	1.
169	2 2 9	63.839	14.	14.
170	3 3 5	63.856	1.	1.
171	1 3 5	64.177	6.	8.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
172	3 3 3	64.270	5.	8.
173	4 0 8	64.715	0.	0.
174	7 1 $\bar{8}$	65.035	2.	2.
175	5 1 $\bar{10}$	65.065	0.	0.
176	1 3 $\bar{6}$	65.157	46.	39.
177	7 1 $\bar{3}$	65.189	8.	7.
178	6 2 $\bar{7}$	65.227	0.	0.
179	4 2 $\bar{6}$	65.554	9.	11.
180	6 0 $\bar{10}$	65.741	1.	1.
181	0 2 9	65.835	10.	10.
182	1 1 $\bar{10}$	66.017	0.	0.
183	4 2 $\bar{9}$	66.112	11.	9.
184	2 2 8	66.224	7.	5.
185	6 2 $\bar{3}$	66.249	13.	9.
186	3 3 $\bar{6}$	66.661	12.	8.
187	5 3 $\bar{2}$	66.844	13.	9.
188	2 0 $\bar{10}$	67.001	1.	1.
189	5 3 $\bar{1}$	67.033	0.	0.
190	3 1 $\bar{11}$	67.093	2.	2.
191	3 3 4	67.168	17.	18.
192	5 3 $\bar{3}$	67.281	2.	2.
193	6 0 6	67.366	129.	145.
194	8 0 2	67.530	6.	6.
195	5 3 0	67.845	28.	29.
196	1 1 $\bar{11}$	67.855	3.	4.
197	1 3 6	67.875	13.	13.
198	3 1 9	68.101	234.	287.
199	8 0 8	68.262	2.	2.
200	5 1 7	68.282	0.	0.
201	5 3 4	68.339	9.	11.
202	6 2 $\bar{8}$	68.573	1.	1.
203	7 1 9	68.782	7.	6.
204	7 1 4	68.959	3.	4.
205	1 3 $\bar{7}$	69.001	0.	0.
206	5 3 $\bar{1}$	69.271	4.	5.
207	2 2 $\bar{10}$	69.356	0.	0.
208	6 2 4	69.769	6.	1.
209	5 3 $\bar{5}$	70.003	0.	0.
210	3 3 $\bar{7}$	70.023	0.	0.
211	5 1 $\bar{11}$	70.484	0.	0.
212	4 2 7	70.492	6.	13.
213	3 3 5	70.617	0.	0.

Tabla VIII.1.- Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ), e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
212	2 0 $\bar{1}\bar{2}$	70.800	21.	26.
213	4 2 $\bar{1}\bar{0}$	71.103	6.	5.
214	9 1 $\bar{3}$	71.108	0.	0.
215	9 1 $\bar{4}$	71.265	0.	0.
216	5 3 $\bar{2}$	71.293	1.	1.
217	8 2 $\bar{3}$	71.404	2.	2.
218	9 1 $\bar{2}$	71.560	0.	0.
219	8 2 $\bar{2}$	71.636	3.	3.
220	4 0 $\bar{1}\bar{2}$	71.659	116.	121.
221	0 2 $\bar{1}\bar{0}$	71.712	0.	0.
222	8 2 $\bar{4}$	71.779	0.	0.
223	2 2 $\bar{9}$	71.917	2.	2.
224	9 1 $\bar{5}$	72.028	1.	0.
225	1 3 $\bar{7}$	72.085	0.	0.
226	5 3 $\bar{6}$	72.257	20.	13.
227	6 2 $\bar{9}$	72.449	0.	0.
228	8 2 $\bar{1}$	72.473	1.	1.
229	9 1 $\bar{1}$	72.615	0.	0.
230	1 1 $\bar{1}\bar{1}$	72.710	0.	0.
231	8 2 $\bar{5}$	72.758	3.	1.
232	7 1 $\bar{1}\bar{0}$	73.040	0.	0.
233	7 1 $\bar{5}$	73.238	1.	1.
234	1 3 $\bar{8}$	73.350	5.	4.
235	9 1 $\bar{6}$	73.391	0.	0.
236	3 1 $\bar{1}\bar{2}$	73.476	0.	1.
237	6 2 $\bar{5}$	73.813	0.	0.
238	5 3 $\bar{3}$	73.891	161.	171.
239	8 2 $\bar{0}$	73.908	170.	178.
240	3 3 $\bar{8}$	73.915	6.	6.
241	5 1 $\bar{8}$	73.952	1.	1.
242	0 0 $\bar{1}\bar{2}$	74.003	98.	99.
243	9 1 $\bar{0}$	74.265	3.	3.
244	8 2 $\bar{6}$	74.331	1.	1.
245	0 4 $\bar{0}$	74.490	66.	62.
246	3 1 $\bar{1}\bar{0}$	74.543	2.	2.
247	3 3 $\bar{6}$	74.593	23.	21.
248	1 1 $\bar{1}\bar{2}$	74.641	0.	0.
249	8 0 $\bar{4}$	74.702	0.	0.
250	0 4 $\bar{1}$	74.789	0.	0.
251	5 3 $\bar{7}$	75.080	5.	5.
252	2 2 $\bar{1}\bar{1}$	75.276	0.	0.
253	9 1 $\bar{7}$	75.341	9.	6.



Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>11

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
254	0 4 2	75.683	1.	1.
255	8 0 10	75.685	3.	1.
256	4 2 8	75.878	0.	0.
257	8 2 1	75.927	0.	0.
258	5 1 12	76.321	1.	0.
259	2 4 1	76.356	10.	8.
260	2 4 0	76.486	1.	0.
261	8 2 7	76.487	1.	1.
262	9 1 1	76.495	14.	8.
263	6 0 12	76.525	4.	2.
264	4 2 11	76.542	3.	2.
265	1 3 8	76.790	3.	3.
266	2 4 2	76.818	1.	1.
267	6 2 10	76.837	0.	0.
268	5 3 4	77.049	2.	1.
269	0 4 3	77.166	14.	10.
270	2 4 1	77.209	17.	12.
271	10 0 4	77.217	4.	3.
272	4 0 10	77.465	4.	3.
273	7 1 11	77.793	1.	1.
274	9 1 8	77.865	2.	2.
275	2 4 3	77.869	23.	21.
276	10 0 2	77.928	1.	1.
278	0 2 11	77.986	0.	0.
279	7 1 6	78.014	1.	1.
280	2 2 10	78.020	1.	1.
281	7 3 3	78.137	137.	139.
282	7 3 2	78.150	1.	1.
283	1 3 9	78.192	136.	135.
284	3 3 9	78.322	5.	4.
285	6 2 6	78.364	141.	137.
286	6 0 8	78.435	2.	2.
287	5 3 8	78.455	5.	5.
288	8 2 2	78.518	16.	15.
289	2 4 2	78.518	1.	1.
290	7 3 4	78.712	1.	0.
291	7 3 1	78.751	11.	10.
292	10 0 6	78.863	73.	70.
293	3 3 7	79.082	0.	0.
294	8 2 8	79.210	2.	2.
295	0 4 4	79.227	0.	0.
296	9 1 2	79.291	0.	0.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
297	2 4 $\bar{4}$	79.503	1.	2.
298	1 1 $\bar{12}$	79.754	1.	3.
299	7 3 $\bar{5}$	79.873	0.	0.
300	7 3 0	79.937	18.	26.
301	5 1 $\bar{9}$	80.049	15.	21.
302	3 1 $\bar{13}$	80.240	0.	0.
303	2 4 3	80.407	22.	23.
304	5 3 $\bar{5}$	80.751	8.	9.
305	9 1 $\bar{9}$	80.948	155.	167.
306	10 0 0	80.981	1.	1.
307	2 0 $\bar{12}$	81.091	12.	12.
308	3 1 $\bar{11}$	81.373	7.	8.
309	7 3 $\bar{6}$	81.612	7.	8.
310	2 2 $\bar{12}$	81.621	12.	14.
311	8 2 3	81.668	3.	3.
312	7 3 $\bar{1}$	81.702	1.	1.
313	2 4 $\bar{5}$	81.711	4.	5.
314	4 2 $\bar{9}$	81.723	9.	9.
315	6 2 $\bar{11}$	81.731	4.	4.
316	1 1 $\bar{13}$	81.794	1.	1.
317	4 4 $\bar{1}$	81.839	2.	2.
318	0 4 $\bar{5}$	81.857	2.	2.
319	4 4 $\bar{2}$	81.873	0.	0.
320	1 3 $\bar{9}$	81.988	11.	11.
321	5 3 $\bar{9}$	82.372	128.	125.
322	4 4 $\bar{0}$	82.387	126.	123.
323	4 2 $\bar{12}$	82.442	136.	129.
324	4 4 $\bar{3}$	82.489	9.	8.
325	8 2 $\bar{9}$	82.490	12.	11.
326	5 1 $\bar{13}$	82.597	0.	0.
327	9 1 $\bar{3}$	82.643	138.	132.
328	10 0 $\bar{8}$	82.831	4.	4.
329	2 4 $\bar{4}$	82.866	0.	0.
330	7 1 $\bar{12}$	83.044	3.	2.
331	3 3 $\bar{10}$	83.240	7.	8.
332	7 1 7	83.286	5.	6.
333	6 2 7	83.423	2.	3.
334	4 4 $\bar{1}$	83.514	2.	3.
335	1 3 $\bar{10}$	83.531	0.	0.
336	4 4 $\bar{4}$	83.685	0.	0.
337	7 3 $\bar{7}$	83.924	0.	1.
338	8 0 6	83.959	5.	9.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
339	7 3 2	84.039	2.	3.
340	3 3 8	84.084	1.	1.
341	2 4 $\bar{6}$	84.487	124.	122.
342	2 2 $\bar{11}$	84.568	2.	2.
343	9 1 $\bar{10}$	84.585	0.	0.
344	0 2 12	84.696	61.	60.
345	5 3 6	84.994	12.	12.
346	0 4 $\bar{6}$	85.049	2.	2.
347	8 0 $\bar{12}$	85.187	73.	69.
348	4 4 $\bar{2}$	85.218	8.	7.
349	4 0 $\bar{14}$	85.292	1.	1.
350	2 0 $\bar{14}$	85.310	0.	0.
351	8 2 4	85.372	0.	0.
352	4 4 5	85.456	11.	11.
353	2 4 5	85.891	0.	0.
354	10 0 $\bar{2}$	86.322	0.	0.
355	8 2 $\bar{10}$	86.324	5.	10.
356	9 1 4	86.548	1.	1.
357	5 1 $\bar{10}$	86.612	1.	2.
358	7 3 $\bar{8}$	86.803	3.	5.
359	5 3 $\bar{10}$	86.830	0.	0.
360	7 3 $\bar{3}$	86.943	1.	2.
361	6 2 $\bar{12}$	87.141	13.	24.
362	1 1 $\bar{13}$	87.221	1.	1.
363	3 1 $\bar{14}$	87.446	0.	0.
364	4 4 3	87.495	9.	10.
365	1 3 $\bar{10}$	87.698	16.	13.
366	4 4 $\bar{6}$	87.800	1.	0.
367	10 2 4	87.815	12.	9.
368	2 4 $\bar{7}$	87.827	0.	0.
369	10 2 $\bar{3}$	87.875	8.	6.
370	4 2 $\bar{10}$	88.058	1.	1.
371	10 2 $\bar{5}$	88.333	1.	2.
372	2 2 $\bar{13}$	88.441	3.	4.
373	10 2 $\bar{2}$	88.511	0.	0.
374	3 1 $\bar{12}$	88.658	0.	0.
375	3 3 $\bar{11}$	88.685	0.	0.
376	9 1 $\bar{11}$	88.777	1.	1.
377	0 4 $\bar{7}$	88.802	6.	7.
378	7 1 $\bar{13}$	88.813	2.	2.
379	4 2 $\bar{13}$	88.839	1.	1.
380	6 2 8	89.007	17.	16.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>11

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
381	10 0 $\bar{10}$	89.072	0.	0.
382	7 1 $\bar{8}$	89.079	0.	0.
383	6 0 $\bar{14}$	89.145	2.	2.
384	0 0 $\bar{14}$	89.198	0.	1.
385	11 1 $\bar{4}$	89.261	0.	0.
386	5 1 $\bar{14}$	89.361	0.	1.
387	1 3 $\bar{11}$	89.389	4.	4.
388	1 1 $\bar{14}$	89.397	0.	0.
389	10 2 $\bar{6}$	89.427	124.	132.
390	2 4 $\bar{6}$	89.480	78.	79.
391	11 1 $\bar{3}$	89.528	123.	119.
392	11 1 $\bar{5}$	89.570	5.	5.
393	3 3 $\bar{9}$	89.618	107.	101.
394	8 2 $\bar{5}$	89.632	0.	0.
395	10 2 $\bar{1}$	89.723	0.	0.
396	5 3 $\bar{7}$	89.786	0.	0.
397	7 3 $\bar{9}$	90.251	6.	5.
398	4 4 $\bar{4}$	90.344	3.	2.
399	11 1 $\bar{2}$	90.371	0.	0.
400	7 3 $\bar{4}$	90.416	16.	10.
401	11 1 $\bar{6}$	90.456	1.	0.
402	4 4 $\bar{7}$	90.717	6.	5.
403	8 2 $\bar{11}$	90.718	2.	1.
404	6 4 $\bar{2}$	90.732	2.	1.
405	6 4 $\bar{3}$	90.928	21.	16.
406	9 1 $\bar{5}$	91.014	10.	8.
407	10 2 $\bar{7}$	91.097	0.	0.
408	6 4 $\bar{1}$	91.114	2.	2.
409	6 0 $\bar{10}$	91.382	1.	2.
410	10 2 $\bar{0}$	91.512	1.	2.
411	2 2 $\bar{12}$	91.621	12.	18.
412	6 4 $\bar{4}$	91.699	6.	8.
413	2 4 $\bar{8}$	91.735	5.	6.
414	11 1 $\bar{1}$	91.791	13.	16.
415	5 3 $\bar{11}$	91.847	1.	1.
416	4 0 $\bar{12}$	91.909	56.	67.
417	0 2 $\bar{13}$	91.909	0.	1.
418	11 1 $\bar{7}$	91.919	0.	0.
419	6 4 $\bar{0}$	92.072	0.	1.
420	9 3 $\bar{3}$	92.436	0.	1.
421	9 3 $\bar{4}$	92.585	4.	6.
422	9 3 $\bar{2}$	92.865	9.	10.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
423	6 4 $\bar{5}$	93.048	1.	1.
424	6 2 $\bar{13}$	93.104	3.	2.
425	0 4 8	93.127	0.	0.
426	9 3 $\bar{5}$	93.311	6.	5.
427	10 2 $\bar{8}$	93.345	1.	1.
428	9 1 $\bar{12}$	93.539	1.	1.
429	6 4 1	93.609	11.	9.
430	2 4 7	93.645	1.	1.
431	5 1 11	93.708	0.	0.
432	4 4 5	93.771	3.	3.
433	11 1 0	93.790	0.	0.
434	9 3 $\bar{1}$	93.871	0.	0.
435	10 2 1	93.880	3.	3.
436	10 0 4	93.941	8.	8.
437	11 1 8	93.961	4.	3.
438	1 3 11	93.962	1.	1.
439	4 4 $\bar{8}$	94.214	1.	1.
440	7 3 $\bar{10}$	94.278	5.	5.
441	7 3 5	94.468	0.	0.
442	8 2 6	94.469	5.	5.
443	9 3 $\bar{6}$	94.615	17.	15.
444	3 3 $\bar{12}$	94.697	20.	17.
445	4 2 $\bar{11}$	94.949	0.	0.
446	6 4 $\bar{6}$	94.978	76.	72.
447	7 1 $\bar{14}$	95.148	0.	0.
448	5 3 8	95.155	1.	1.
449	$\bar{6}$ $\bar{2}$ 9	95.160	3.	3.
450	3 1 15	95.189	109.	105.
451	1 1 14	95.219	1.	1.
452	8 0 8	95.372	0.	0.
453	7 1 9	95.441	105.	101.
454	$\bar{9}$ $\bar{3}$ 0	95.457	7.	7.
455	8 2 $\bar{12}$	95.695	95.	92.
456	6 4 2	95.727	0.	0.
457	3 3 $\bar{10}$	95.727	0.	0.
458	4 2 $\bar{14}$	95.801	0.	0.
459	2 2 $\bar{14}$	95.819	0.	0.
460	1 3 $\bar{12}$	95.821	4.	4.
461	9 1 $\bar{6}$	96.065	1.	1.
462	10 2 $\bar{9}$	96.179	4.	4.
463	2 4 9	96.232	4.	5.
464	11 1 1	96.373	0.	0.

Tabla VIII.1.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para Er<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
465	3 1 $\bar{13}$	96.501	1.	1.
466	9 3 $\bar{7}$	96.502	6.	7.
467	11 1 $\bar{9}$	96.588	3.	4.
468	5 1 $\bar{15}$	96.697	15.	18.
469	10 2 $\bar{2}$	96.835	0.	0.
470	8 0 $\bar{14}$	96.874	0.	0.
471	12 0 $\bar{4}$	96.936	0.	0.
472	2 0 $\bar{14}$	96.963	0.	0.
473	5 3 $\bar{12}$	97.458	1.	1.
474	6 4 $\bar{7}$	97.494	0.	0.
475	1 1 $\bar{15}$	97.570	23.	27.
476	10 0 $\bar{12}$	97.623	10.	11.
477	9 3 $\bar{1}$	97.629	1.	1.
478	12 0 $\bar{6}$	97.722	1.	1.
479	4 4 $\bar{6}$	97.794	3.	4.
480	0 4 $\bar{9}$	98.052	10.	10.

Tabla VIII.2.- Índices de Miller, posición ( $2\theta$ ), e intensidades observadas y calculadas para  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_c$	$I_o$
1	0 1 1	15.013	62.	91.
2	1 0 $\bar{1}$	15.263	13.	15.
3	1 1 0	15.498	32.	37.
4	0 2 0	16.038	5.	19.
5	1 1 $\bar{1}$	17.254	23.	7.
6	0 2 1	20.500	2.	0.
7	1 2 0	20.861	43.	29.
8	1 0 1	21.060	8.	5.
9	1 2 $\bar{1}$	22.210	137.	146.
10	1 1 1	22.560	30.	52.
11	0 0 2	25.527	1355.	1433.
12	1 1 $\bar{2}$	26.162	135.	144.
13	1 2 1	26.583	177.	183.
14	2 0 0	26.685	1504.	1501.
15	0 1 2	26.791	200.	203.
16	2 1 $\bar{1}$	27.016	16.	16.
17	0 3 1	27.375	108.	114.
18	1 3 0	27.650	15.	22.
19	2 1 0	27.901	15.	26.
20	1 3 $\bar{1}$	28.699	2449.	2512.
21	1 2 $\bar{2}$	29.732	17.	42.
22	0 2 2	30.292	10.	12.
23	2 2 $\bar{1}$	30.494	3.	2.
24	2 0 $\bar{2}$	30.805	681.	632.
25	2 2 0	31.288	1.	1.
26	2 1 $\bar{2}$	31.877	119.	113.
27	1 3 1	32.261	1095.	1060.
28	0 4 0	32.402	2.	3.
29	1 1 2	33.436	160.	221.
30	2 1 $\bar{1}$	34.123	2.	4.
31	2 2 $\bar{2}$	34.916	15.	14.
32	0 4 $\bar{1}$	34.925	17.	17.
32	1 3 $\bar{2}$	34.945	10.	10.
33	1 4 0	35.147	43.	46.
34	0 3 $\bar{2}$	35.432	0.	0.
35	2 3 $\bar{1}$	35.607	63.	60.
36	1 4 1	35.998	4.	3.
37	2 3 0	36.302	2.	1.
38	1 2 $\bar{2}$	36.360	1.	0.
39	1 0 3	36.772	5.	0.
40	2 2 $\bar{1}$	37.000	7.	4.
41	1 1 $\bar{3}$	37.694	13.	7.
42	3 0 $\bar{1}$	38.443	3.	0.

Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición ( $2\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_c$	$I_o$
43	1 4 $\bar{1}$	38.966	10.	11.
44	3 1 $\bar{1}$	39.331	0.	0.
45	2 3 $\bar{2}$	39.526	33.	28.
46	0 1 $\bar{3}$	39.589	21.	20.
47	1 2 $\bar{3}$	40.350	103.	95.
48	2 1 $\bar{3}$	40.651	1.	1.
49	1 3 $\bar{2}$	40.830	4.	4.
50	1 4 $\bar{2}$	41.272	7.	5.
51	3 1 0	41.356	2.	2.
52	2 3 $\bar{1}$	41.411	58.	50.
53	3 1 $\bar{2}$	41.620	0.	0.
54	0 4 $\bar{2}$	41.695	22.	22.
55	2 4 $\bar{1}$	41.848	1.	1.
56	3 2 $\bar{1}$	41.901	4.	3.
57	0 2 3	42.146	2.	1.
58	2 4 0	42.456	3.	1.
59	2 0 2	42.876	351.	366.
60	0 5 1	42.918	1.	1.
61	1 5 0	43.105	6.	6.
62	2 2 $\bar{3}$	43.156	16.	16.
63	2 1 $\bar{2}$	43.689	72.	71.
64	1 5 $\bar{1}$	43.825	22.	21.
65	3 2 0	43.828	0.	0.
66	3 2 $\bar{2}$	44.079	3.	2.
67	1 3 $\bar{3}$	44.484	523.	496.
68	1 0 $\bar{3}$	45.053	17.	19.
69	2 4 $\bar{2}$	45.314	29.	27.
70	1 1 $\bar{3}$	45.835	23.	19.
71	3 3 $\bar{1}$	45.921	866.	786.
72	2 2 2	46.060	6.	6.
73	0 3 3	46.149	6.	6.
74	1 5 1	46.375	20.	21.
75	3 0 1	46.476	1.	2.
76	1 4 $\bar{2}$	46.485	9.	11.
77	3 0 $\bar{3}$	46.956	2.	2.
78	2 4 $\bar{1}$	47.010	49.	48.
79	2 3 $\bar{3}$	47.090	18.	21.
80	3 1 $\bar{1}$	47.240	19.	30.
81	3 1 $\bar{3}$	47.714	12.	40.
82	3 3 0	47.719	2.	6.
83	3 3 $\bar{2}$	47.954	7.	8.
84	1 2 3	48.123	99.	93.



Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para CeTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
85	1 5 $\bar{2}$	48.394	1.	1.
86	0 5 $\bar{2}$	48.768	19.	20.
87	2 5 $\bar{1}$	48.903	24.	26.
88	2 5 0	49.442	4.	4.
89	3 2 1	49.478	28.	26.
90	0 6 0	49.482	276.	263.
91	1 4 $\bar{3}$	49.810	58.	62.
92	2 3 $\bar{2}$	49.816	13.	14.
93	3 2 $\bar{3}$	49.936	52.	58.
94	1 1 $\bar{4}$	50.489	53.	60.
95	2 0 $\bar{4}$	51.015	128.	126.
96	3 4 $\bar{1}$	51.131	3.	3.
97	0 6 1	51.297	4.	4.
98	0 4 3	51.342	43.	42.
99	1 6 0	51.460	94.	97.
100	2 1 $\bar{4}$	51.729	88.	95.
101	1 3 $\bar{3}$	51.766	249.	276.
102	2 5 $\bar{2}$	52.001	39.	44.
103	1 6 $\bar{1}$	52.090	4.	4.
104	2 4 $\bar{3}$	52.213	79.	78.
105	0 0 $\bar{4}$	52.444	53.	60.
106	1 2 $\bar{4}$	52.625	14.	16.
107	3 4 0	52.796	14.	14.
108	4 1 $\bar{1}$	52.925	1.	1.
109	4 0 $\bar{2}$	52.956	215.	200.
110	3 4 $\bar{2}$	53.015	11.	10.
111	3 3 1	53.053	394.	375.
112	1 5 2	53.061	1.	1.
113	0 1 $\bar{4}$	53.144	57.	56.
114	3 3 $\bar{3}$	53.488	319.	322.
115	2 5 $\bar{1}$	53.538	3.	3.
116	4 1 $\bar{2}$	53.651	34.	36.
117	2 2 $\bar{4}$	53.829	43.	48.
118	1 6 1	54.345	0.	1.
119	2 4 2	54.751	3.	4.
120	4 0 0	54.974	181.	170.
121	4 2 $\bar{1}$	54.993	2.	2.
122	0 2 4	55.207	22.	23.
123	2 1 3	55.281	6.	6.
124	4 1 0	55.652	4.	5.
125	4 2 $\bar{2}$	55.702	5.	6.
126	3 1 2	56.052	41.	39.

Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición ( $2\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_c$	$I_o$
127	1 3 $\bar{4}$	56.056	10.	10.
128	1 5 $\bar{3}$	56.099	14.	14.
129	1 6 $\bar{2}$	56.153	53.	56.
130	0 6 2	56.490	123.	148.
131	1 4 3	56.581	19.	22.
132	2 6 $\bar{1}$	56.612	3.	4.
133	3 1 4	56.681	18.	20.
134	2 6 0	57.100	243.	240.
135	2 3 4	57.211	4.	4.
136	2 2 3	57.292	16.	17.
137	3 5 1	57.319	5.	5.
138	0 5 3	57.514	1.	1.
139	4 2 0	57.654	1.	1.
140	4 1 3	57.743	0.	0.
141	3 4 1	57.794	16.	18.
142	3 2 $\bar{2}$	58.046	2.	3.
143	3 4 $\bar{3}$	58.206	32.	34.
144	2 5 $\bar{3}$	58.321	1.	1.
145	4 3 1	58.331	13.	16.
146	0 3 4	58.536	0.	0.
147	3 2 4	58.661	3.	4.
148	3 5 0	58.864	1.	1.
149	4 3 $\bar{2}$	59.013	0.	0.
150	3 5 2	59.067	3.	6.
151	1 1 4	59.327	47.	51.
152	2 6 $\bar{2}$	59.429	191.	209.
153	4 2 3	59.700	0.	0.
154	0 7 1	60.080	6.	5.
155	1 7 0	60.227	1.	1.
156	1 6 2	60.401	44.	42.
157	2 3 3	60.547	1.	1.
158	1 4 4	60.642	4.	4.
159	2 5 $\bar{2}$	60.688	23.	21.
160	1 7 1	60.796	10.	10.
161	2 6 1	60.840	2.	2.
162	4 3 0	60.897	0.	0.
163	1 2 4	61.253	9.	8.
164	3 3 2	61.276	1.	1.
165	4 1 1	61.525	1.	0.
166	2 4 $\bar{4}$	61.743	19.	17.
167	3 3 4	61.872	1.	1.
168	1 5 3	62.407	11.	4.

Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición ( $2\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_c$	$I_o$
169	4 4 $\bar{1}$	62.813	0.	0.
170	1 7 $\bar{1}$	62.845	14.	12.
171	4 3 $\bar{3}$	62.879	14.	13.
172	0 4 $\bar{4}$	63.009	14.	15.
173	1 6 $\bar{3}$	63.210	3.	2.
174	4 2 $\bar{1}$	63.412	13.	10.
175	4 4 $\bar{2}$	63.466	3.	2.
176	3 5 $\bar{1}$	63.552	6.	5.
177	1 0 $\bar{5}$	63.763	0.	0.
178	3 5 $\bar{3}$	63.941	6.	5.
179	4 0 $\bar{4}$	64.172	70.	70.
180	3 6 $\bar{1}$	64.347	1.	1.
181	1 1 $\bar{5}$	64.383	31.	32.
182	1 3 $\bar{4}$	64.387	8.	8.
183	2 1 $\bar{5}$	64.451	5.	5.
184	1 7 $\bar{2}$	64.502	36.	37.
185	0 6 $\bar{3}$	64.529	2.	2.
186	4 1 $\bar{4}$	64.790	35.	34.
187	0 7 $\bar{2}$	64.813	5.	5.
188	2 7 $\bar{1}$	64.925	6.	6.
189	2 4 $\bar{3}$	64.938	69.	65.
190	4 4 $\bar{0}$	65.275	6.	5.
191	2 6 $\bar{3}$	65.284	8.	7.
192	2 7 $\bar{0}$	65.375	0.	0.
193	3 4 $\bar{2}$	65.640	6.	6.
194	3 6 $\bar{0}$	65.793	59.	59.
195	3 6 $\bar{2}$	65.984	55.	52.
197	3 4 $\bar{4}$	66.213	1.	1.
198	1 2 $\bar{5}$	66.224	55.	50.
199	1 5 $\bar{4}$	66.254	0.	0.
200	2 2 $\bar{5}$	66.291	15.	13.
201	4 3 $\bar{1}$	66.489	12.	10.
202	3 0 $\bar{3}$	66.493	0.	0.
203	4 2 $\bar{4}$	66.625	13.	11.
203	3 1 $\bar{3}$	67.100	16.	15.
205	5 0 $\bar{1}$	67.126	0.	0.
206	4 4 $\bar{3}$	67.185	19.	18.
207	3 0 $\bar{5}$	67.252	0.	0.
208	2 5 $\bar{4}$	67.304	40.	38.
209	5 1 $\bar{2}$	67.383	0.	0.
210	2 6 $\bar{2}$	67.510	128.	131.
211	2 7 $\bar{2}$	67.535	1.	1.

Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para CeTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
212	0 1 5	67.655	1.	1.
213	5 1 1	67.730	0.	0.
214	0 8 0	67.838	3.	3.
215	3 1 5	67.856	32.	32.
216	2 0 4	67.856	13.	13.
217	4 5 1	68.326	13.	14.
218	1 7 2	68.443	34.	40.
219	2 1 4	68.457	41.	47.
220	0 5 4	68.514	24.	27.
221	1 4 4	68.643	1.	1.
222	2 7 1	68.853	9.	9.
223	3 2 3	68.904	59.	59.
224	4 5 2	68.952	9.	9.
225	1 6 3	69.136	0.	0.
226	5 2 2	69.184	4.	4.
227	1 3 5	69.237	22.	24.
228	2 3 5	69.303	1.	1.
229	0 8 1	69.340	0.	0.
230	5 0 3	69.446	2.	2.
231	0 2 5	69.453	3.	3.
232	1 8 0	69.476	14.	15.
233	4 0 2	69.498	64.	67.
234	5 2 1	69.526	2.	2.
235	4 3 4	69.629	0.	0.
236	3 2 5	69.650	69.	66.
237	1 8 1	70.004	0.	0.
238	5 1 3	70.041	3.	3.
239	4 1 2	70.092	27.	26.
240	3 6 1	70.223	1.	1.
241	2 2 4	70.244	17.	20.
242	2 5 3	70.366	1.	1.
243	3 6 3	70.594	1.	2.
244	4 4 1	70.682	33.	35.
245	4 5 0	70.690	5.	5.
246	3 5 2	71.041	0.	0.
247	5 1 0	71.061	10.	11.
248	1 7 3	71.082	6.	6.
249	3 5 4	71.594	4.	3.
250	5 2 3	71.810	23.	23.
251	4 2 2	71.861	4.	3.
252	3 3 3	71.863	56.	52.
253	1 8 1	71.914	4.	4.
254	5 3 2	72.138	2.	2.

Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición ( $2\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_c$	$I_o$
255	3 7 $\bar{1}$	72.156	4.	3.
256	0 7 3	72.329	0.	0.
257	0 3 $\bar{5}$	72.402	0.	0.
258	5 3 $\bar{1}$	72.475	172.	160.
259	4 5 $\bar{3}$	72.531	0.	0.
260	3 3 $\bar{5}$	72.597	41.	36.
261	1 6 $\bar{4}$	72.803	2.	2.
262	5 2 0	72.820	2.	2.
263	2 7 $\bar{3}$	73.045	1.	1.
264	2 3 $\bar{4}$	73.180	0.	0.
265	1 4 $\bar{5}$	73.358	13.	16.
266	2 4 $\bar{5}$	73.422	51.	55.
267	1 8 $\bar{2}$	73.470	1.	1.
268	1 0 5	73.473	0.	0.
269	3 7 0	73.528	8.	8.
270	3 7 $\bar{2}$	73.710	11.	12.
271	4 4 $\bar{4}$	73.741	5.	5.
272	0 8 $\bar{2}$	73.763	6.	7.
273	2 6 $\bar{4}$	73.811	55.	60.
274	2 8 $\bar{1}$	73.869	1.	1.
275	1 5 4	73.943	3.	3.
276	1 1 5	74.053	25.	27.
277	2 8 0	74.293	11.	10.
278	4 1 $\bar{5}$	74.374	2.	2.
279	5 3 $\bar{3}$	74.722	115.	115.
280	4 3 $\bar{2}$	74.772	2.	2.
281	4 6 $\bar{1}$	74.794	0.	0.
282	0 6 4	74.975	17.	17.
283	2 7 $\bar{2}$	75.166	2.	2.
284	4 6 $\bar{2}$	75.397	109.	119.
285	5 1 4	75.562	17.	17.
286	5 3 0	75.716	0.	0.
287	1 2 5	75.786	22.	23.
288	4 5 1	75.923	1.	1.
289	3 4 $\bar{3}$	75.926	18.	19.
290	4 2 $\bar{5}$	76.104	1.	1.
291	5 4 $\bar{2}$	76.196	1.	1.
292	2 8 $\bar{2}$	76.341	17.	17.
293	0 4 $\bar{5}$	76.455	21.	21.
294	5 4 $\bar{1}$	76.526	0.	0.
295	5 0 1	76.639	3.	3.
296	3 4 $\bar{5}$	76.645	22.	29.

Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para CeTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
297	1 7 3	76.724	6.	8.
298	2 6 3	76.763	9.	12.
299	4 6 0	77.077	109.	121.
300	1 8 2	77.205	0.	0.
301	5 1 1	77.211	0.	0.
302	2 4 4	77.218	21.	22.
303	5 2 4	77.283	0.	0.
304	3 6 2	77.417	13.	13.
305	2 8 1	77.597	0.	0.
306	3 7 1	77.769	17.	17.
307	3 6 4	77.953	6.	6.
308	3 7 3	78.126	11.	12.
309	2 0 6	78.224	4.	4.
310	1 5 5	78.532	12.	15.
311	2 5 5	78.595	16.	18.
312	1 3 5	78.645	17.	19.
313	5 4 3	78.732	7.	8.
314	4 4 2	78.781	1.	1.
315	2 1 6	78.793	14.	16.
316	4 6 3	78.864	3.	4.
317	4 5 4	78.907	14.	17.
318	5 2 1	78.921	9.	10.
319	4 3 5	78.959	0.	0.
320	0 9 1	79.199	26.	30.
321	1 9 0	79.328	0.	1.
322	1 1 6	79.649	27.	27.
323	5 4 0	79.711	1.	1.
324	1 8 3	79.732	8.	8.
325	1 9 1	79.832	64.	66.
326	5 3 4	80.126	1.	1.
327	3 1 4	80.153	21.	22.
328	1 6 4	80.238	2.	2.
329	1 7 4	80.262	56.	57.
330	2 2 6	80.493	16.	17.
331	3 8 1	80.766	0.	0.
332	0 8 3	80.933	2.	2.
333	3 1 6	81.038	19.	20.
334	3 5 3	81.049	8.	9.
335	4 1 3	81.057	2.	2.
336	2 7 4	81.239	3.	3.
337	5 5 2	81.314	1.	1.

Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para CeTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
338	1 2 $\bar{6}$	81.345	13.	13.
339	0 5 5	81.568	8.	9.
341	2 8 $\bar{3}$	81.625	3.	4.
341	5 5 $\bar{1}$	81.638	2.	2.
342	1 9 1	81.662	52.	56.
343	5 3 1	81.749	80.	80.
344	3 5 $\bar{5}$	81.755	12.	12.
345	3 2 4	81.846	7.	7.
346	3 8 0	82.092	2.	2.
347	4 6 $\bar{1}$	82.172	3.	3.
348	4 7 $\bar{1}$	82.196	3.	3.
349	3 8 $\bar{2}$	82.268	0.	0.
350	2 5 4	82.318	27.	27.
351	6 0 $\bar{2}$	82.362	81.	77.
352	0 7 4	82.372	2.	2.
353	1 4 5	82.601	10.	9.
354	3 2 $\bar{6}$	82.727	7.	6.
355	4 2 3	82.747	8.	8.
356	4 7 $\bar{2}$	82.783	2.	2.
357	4 4 $\bar{5}$	82.912	23.	22.
358	6 1 $\bar{2}$	82.924	2.	2.
359	0 0 6	83.023	2.	2.
360	1 9 $\bar{2}$	83.161	3.	3.
361	5 0 $\bar{5}$	83.210	1.	1.
362	2 3 $\bar{6}$	83.309	1.	1.
363	2 1 5	83.336	5.	5.
364	0 9 2	83.443	2.	2.
365	2 9 $\bar{1}$	83.545	47.	43.
366	0 1 6	83.585	8.	7.
367	2 8 2	83.681	7.	6.
368	5 1 $\bar{5}$	83.771	13.	12.
369	5 5 $\bar{3}$	83.811	4.	3.
370	4 5 2	83.859	19.	15.
371	2 9 0	83.956	1.	1.
372	5 4 $\bar{4}$	84.067	0.	0.
373	2 7 3	84.118	1.	0.
374	6 1 $\bar{1}$	84.156	1.	1.
374	1 3 $\bar{6}$	84.156	0.	0.
375	4 7 0	84.425	0.	0.
376	6 1 $\bar{3}$	84.507	0.	0.
377	6 2 $\bar{2}$	84.607	2.	2.

Tabla VIII.2.- (Continuación). Índices de Miller, posición (2 $\theta$ ),  
e intensidades observadas y calculadas para CeTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
378	3 3 4	84.654	1.	1.
379	1 6 5	84.734	1.	1.
380	3 7 2	84.758	33.	37.
381	5 5 0	84.777	2.	2.
382	2 6 5	84.796	8.	8.
383	2 2 5	85.017	14.	14.
384	4 6 4	85.103	50.	48.
385	1 8 3	85.200	12.	11.
386	0 2 6	85.265	9.	9.
387	3 7 4	85.284	30.	27.
388	5 2 5	85.451	30.	25.
389	3 3 6	85.530	0.	0.
390	4 3 3	85.549	1.	1.
391	5 4 1	85.676	6.	5.
392	4 0 6	85.774	4.	4.
393	6 2 1	85.835	2.	2.
394	2 9 2	85.944	0.	0.
395	5 1 2	86.024	16.	15.
396	4 7 3	86.179	3.	3.
397	6 2 3	86.185	2.	2.
398	3 8 1	86.222	3.	3.
399	4 1 6	86.333	18.	16.
400	3 8 3	86.572	5.	4.
401	1 9 2	86.787	6.	5.
402	2 9 1	87.170	26.	31.
403	3 6 3	87.217	0.	0.
404	2 4 6	87.226	23.	26.
405	6 3 2	87.402	0.	0.
406	5 6 2	87.479	16.	18.
407	1 7 4	87.532	55.	60.
408	6 0 0	87.628	47.	46.
408	1 5 5	87.639	5.	5.
410	5 2 2	87.699	1.	1.
411	0 6 5	87.731	1.	1.
412	5 6 1	87.800	0.	0.
413	2 3 5	87.811	0.	0.
414	3 6 5	87.916	0.	0.
415	4 5 5	87.948	3.	3.
416	4 2 6	88.008	14.	14.
417	0 3 6	88.058	1.	1.
418	1 4 6	88.068	1.	1.
419	6 1 0	88.186	2.	2.



Tabla VIII.3.- Índices de Miller, posición angular ( $2\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1	1 0 1	19.084	28	29
2	0 1 $\bar{1}$	19.120	35	34
3	1 0 $\bar{1}$	19.144	10	10
4	0 0 2	22.080	22	16
5	1 1 0	22.123	28	19
6	1 1 $\bar{1}$	24.740	21	29
7	1 1 $\bar{1}$	24.787	37	51
8	0 1 2	27.148	0	0
9	1 1 2	31.419	676	659
10	2 0 0	31.480	319	313
11	1 1 $\bar{2}$	31.494	599	586
12	0 2 0	31.495	324	317
13	0 2 1	33.452	2	5
14	2 1 0	35.314	0	0
15	1 2 0	35.325	0	0
16	1 0 3	36.993	11	11
17	0 1 3	37.045	1	1
18	2 1 1	37.060	12	13
19	1 2 $\bar{1}$	37.086	8	9
20	1 0 $\bar{3}$	37.091	10	11
21	1 2 $\bar{1}$	37.119	7	8
22	2 1 $\bar{1}$	37.125	20	22
23	2 0 2	38.724	28	31
24	0 2 $\bar{2}$	38.799	27	31
25	2 0 $\bar{2}$	38.849	34	39
26	1 1 $\bar{3}$	40.370	2	0
27	1 1 $\bar{3}$	40.461	2	0
28	2 1 2	41.983	0	1
29	1 2 $\bar{2}$	42.021	0	0
30	1 2 $\bar{2}$	42.080	0	0
31	2 1 $\bar{2}$	42.101	0	4
32	0 0 4	45.037	166	184
33	2 2 0	45.129	386	423
34	0 2 3	46.554	3	12
35	2 2 $\bar{1}$	46.566	4	18
36	2 2 $\bar{1}$	46.620	2	10
37	0 1 4	47.947	0	0
38	2 1 3	49.306	2	1
39	1 2 3	49.353	8	6
40	3 0 $\bar{1}$	49.380	3	2
41	1 2 $\bar{3}$	49.431	14	11
42	0 3 $\bar{1}$	49.443	4	3
43	3 0 $\bar{1}$	49.458	1	1

Tabla VIII.3. - (Continuación). Índices de Miller,  
posición angular ( $2\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas  
para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
44	2 1 $\bar{3}$	49.462	1	0
45	1 1 4	50.675	3	3
46	2 2 $\bar{2}$	50.739	9	5
47	1 1 $\bar{4}$	50.777	6	4
48	3 1 0	50.800	6	4
49	1 3 0	50.821	6	4
50	2 2 $\bar{2}$	50.840	6	4
51	3 1 1	52.106	2	4
52	1 3 $\bar{1}$	52.151	3	5
53	1 3 $\bar{1}$	52.176	0	0
54	3 1 $\bar{1}$	52.181	2	3
55	0 3 2	53.473	0	0
56	2 0 4	55.886	86	96
57	3 1 2	55.964	126	131
58	0 2 4	55.990	79	81
59	1 3 $\bar{2}$	56.031	117	120
60	2 0 $\bar{4}$	56.076	75	77
61	1 3 $\bar{2}$	56.078	147	152
62	3 1 $\bar{2}$	56.106	134	140
63	2 2 3	57.212	0	2
64	2 2 $\bar{3}$	57.353	0	2
65	2 1 4	58.398	0	0
66	1 2 $\bar{4}$	58.451	0	0
67	1 2 $\bar{4}$	58.544	0	0
68	3 2 0	58.565	0	0
69	2 3 0	58.576	0	0
70	2 1 $\bar{4}$	58.583	0	0
71	1 0 5	59.622	0	0
72	3 0 3	59.643	2	2
73	0 1 $\bar{5}$	59.681	5	6
74	1 0 $\bar{5}$	59.736	0	0
75	3 2 1	59.754	5	5
76	0 3 3	59.766	1	1
77	2 3 $\bar{1}$	59.777	3	3
78	3 2 $\bar{1}$	59.822	1	1
79	2 3 $\bar{1}$	59.822	5	6
80	3 0 $\bar{3}$	59.848	6	7
81	1 1 5	62.039	0	0
82	3 1 3	62.059	0	0
83	1 3 3	62.144	0	0
84	1 1 $\bar{5}$	62.150	0	0

Tabla VIII.3.- (Continuación). Índices de Miller,  
posición angular(2 $\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas  
para BaNdNiSbO<sub>6</sub>.

No.	h k l	2 $\theta$	I <sub>obs.</sub>	I <sub>cal.</sub>
85	1 3 $\bar{3}$	62.211	1	0
86	3 1 $\bar{3}$	62.260	1	0
87	3 2 2	63.306	0	0
88	2 3 2	63.339	0	0
89	2 3 $\bar{2}$	63.427	0	0
90	3 2 $\bar{2}$	63.438	0	0
91	2 2 4	65.573	104	111
92	4 0 0	65.714	64	72
93	2 2 $\bar{4}$	65.746	111	124
94	0 4 0	65.749	56	62
95	0 2 5	66.776	0	0
96	0 4 1	66.896	0	0
97	0 3 4	67.964	0	0
98	4 1 0	68.009	0	0
99	1 4 0	68.041	0	0
100	2 1 5	68.940	7	5
101	1 2 5	68.999	0	0
102	3 2 3	69.018	3	3
103	2 3 3	69.060	1	1
104	4 1 $\bar{1}$	69.095	2	2
105	1 2 $\bar{5}$	69.104	0	0
106	2 1 $\bar{5}$	69.151	10	11
107	1 4 $\bar{1}$	69.159	2	2
108	4 1 $\bar{1}$	69.180	5	5
109	1 4 $\bar{1}$	69.180	1	1
110	2 3 $\bar{3}$	69.187	0	0
111	3 2 $\bar{3}$	69.208	6	6
112	3 1 4	70.078	3	3
113	0 0 6	70.126	4	3
114	4 0 2	70.164	2	2
115	1 3 $\bar{4}$	70.179	5	4
116	1 3 4	70.263	1	1
118	0 4 2	70.281	2	1
119	3 3 0	70.282	2	2
120	3 1 $\bar{4}$	70.330	2	1
121	4 0 $\bar{2}$	70.331	1	1
122	3 3 $\bar{1}$	71.363	0	0
123	3 3 1	71.425	1	2
124	0 1 6	72.354	0	0
125	4 1 2	72.392	0	0
126	1 4 2	72.485	0	0

Tabla VIII.3.- (Continuación). Índices de Miller,  
posición angular ( $2\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas  
para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
127	1 4 $\bar{2}$	72.527	0	0
128	4 1 $\bar{2}$	72.557	0	0
129	1 1 $\bar{6}$	74.492	63	67
130	1 1 $\bar{6}$	74.615	56	57
131	3 3 2	74.628	71	72
132	4 2 0	74.694	64	65
133	2 4 0	74.719	65	67
134	3 3 $\bar{2}$	74.751	58	60
135	2 2 5	75.590	1	1
136	4 2 1	75.740	0	0
137	0 4 3	75.775	0	0
138	2 4 $\bar{1}$	75.784	1	1
139	2 2 $\bar{5}$	75.793	1	1
140	4 2 $\bar{1}$	75.821	1	1
141	2 4 $\bar{1}$	75.825	2	2
142	3 2 4	76.688	0	0
143	2 3 $\bar{4}$	76.739	0	1
144	2 3 $\bar{4}$	76.901	0	0
145	3 2 $\bar{4}$	76.931	0	0
146	3 0 5	77.698	0	0
147	4 1 3	77.789	1	1
148	0 3 5	77.867	4	3
149	1 4 $\bar{3}$	77.910	3	3
150	1 4 $\bar{3}$	77.970	4	3
151	3 0 $\bar{5}$	78.000	0	0
152	4 1 3	78.031	0	0
153	2 0 6	78.764	1	2
154	0 2 6	78.893	1	2
155	4 2 2	78.930	6	7
156	2 4 $\bar{2}$	78.994	5	6
157	2 0 $\bar{6}$	79.005	2	2
158	2 4 $\bar{2}$	79.074	5	7
159	4 2 2	79.090	7	10
160	3 1 5	79.849	0	0
161	1 3 5	79.965	0	0
162	3 3 $\bar{3}$	79.984	0	1
163	1 3 $\bar{5}$	80.065	0	0
164	3 1 $\bar{5}$	80.149	0	0
165	3 3 3	80.164	0	0
166	2 1 6	80.908	0	0
167	1 2 6	80.974	0	0

Tabla VIII.3.- (Continuación). Índices de Miller, posición angular ( $2\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
168	1 2 $\bar{6}$	81.094	0	0
169	2 1 $\bar{6}$	81.148	0	0
170	4 0 4	83.068	28	32
171	0 4 4	83.259	28	30
172	4 0 4	83.385	32	34
173	4 2 3	84.202	1	1
174	2 4 3	84.285	3	2
175	2 4 $\bar{3}$	84.404	3	2
176	4 2 $\bar{3}$	84.439	0	0
177	4 1 4	85.189	0	0
178	1 4 4	85.338	0	0
179	1 4 4	85.417	0	0
180	4 3 0	85.421	0	0
181	3 4 0	85.435	0	0
182	4 1 4	85.506	0	0
183	1 0 7	86.215	2	2
184	3 2 5	86.230	0	0
185	0 1 7	86.286	0	0
186	2 3 5	86.289	4	3
187	1 0 $\bar{7}$	86.353	4	4
188	5 0 1	86.407	1	1
189	4 3 1	86.435	1	1
190	3 4 1	86.459	2	2
191	2 3 $\bar{5}$	86.487	5	5
192	5 0 1	86.506	0	0
193	0 5 1	86.506	1	1
194	4 3 1	86.514	3	3
195	3 4 1	86.518	1	1
196	3 2 5	86.526	0	0
197	2 2 6	87.276	5	6
198	3 3 4	87.358	1	1
199	2 2 $\bar{6}$	87.513	4	4
200	5 1 0	87.517	2	2
201	1 5 0	87.565	2	2
202	3 3 4	87.594	3	3
203	1 1 7	88.327	0	0
204	1 1 $\bar{7}$	88.465	0	0
205	5 1 1	88.519	0	0
206	1 5 1	88.606	0	0
207	5 1 1	88.618	0	0
208	1 5 1	88.626	0	0

Tabla VIII.3.- (Continuación). Índices de Miller, posición angular ( $2\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
209	0 3 6	89.513	0	0
210	4 3 2	89.549	0	0
211	3 4 2	89.583	0	0
212	0 5 2	89.660	0	0
213	3 4 $\bar{2}$	89.701	0	0
214	4 3 $\bar{2}$	89.707	0	0
214	3 1 6	91.428	40	41
215	4 2 4	91.526	51	50
216	1 3 6	91.562	36	35
217	5 1 2	91.622	44	42
218	2 4 4	91.628	47	45
219	1 3 $\bar{6}$	91.681	45	43
220	1 5 2	91.748	48	46
221	3 1 $\bar{6}$	91.783	41	39
222	2 4 $\bar{4}$	91.786	44	43
223	1 5 $\bar{2}$	91.788	37	36
224	5 1 $\bar{2}$	91.819	40	38
225	4 2 $\bar{4}$	91.841	43	41
226	0 2 7	92.620	0	0
227	0 4 5	92.730	1	2
228	5 2 0	93.852	0	0
229	2 5 0	93.893	0	0
230	2 1 7	94.588	0	0
231	4 1 5	94.615	3	5
232	1 2 7	94.663	6	8
233	5 0 3	94.720	1	1
234	4 3 3	94.768	1	1
235	1 4 5	94.793	0	0
236	1 2 $\bar{7}$	94.802	5	6
237	3 4 3	94.811	2	2
238	5 2 1	94.856	2	3
239	2 1 $\bar{7}$	94.865	0	0
240	1 4 $\bar{5}$	94.892	0	0
241	0 5 3	94.918	0	0
242	2 5 1	94.927	1	2
243	5 2 $\bar{1}$	94.955	0	0
244	2 5 $\bar{1}$	94.967	2	3
245	3 4 $\bar{3}$	94.989	4	5
246	4 3 $\bar{3}$	95.005	0	0
247	4 1 $\bar{5}$	95.011	6	6
248	5 0 $\bar{3}$	95.017	2	2

Tabla VIII.3.- (Continuación). Índices de Miller, posición angular ( $2\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
249	3 3 5	96.799	0	0
250	5 1 3	96.841	0	0
251	1 5 3	97.008	1	0
252	1 5 $\bar{3}$	97.068	1	0
253	3 3 $\bar{5}$	97.097	0	0
254	5 1 $\bar{3}$	97.139	0	0
255	3 2 6	97.783	0	0
256	2 3 6	97.852	0	0
257	5 2 2	97.978	0	0
258	2 5 $\bar{2}$	98.080	0	0
259	2 3 $\bar{6}$	98.091	0	0
260	3 2 $\bar{6}$	98.141	0	0
261	2 5 $\bar{2}$	98.159	0	0
262	5 2 $\bar{2}$	98.177	0	0
263	0 0 8	99.986	18	23
264	4 4 0	100.252	46	51
265	2 2 7	100.981	0	0
266	4 2 5	101.008	0	0
267	2 4 $\bar{5}$	101.133	0	0
268	2 2 $\bar{7}$	101.262	0	0
269	4 4 $\bar{1}$	101.281	2	1
270	2 4 $\bar{5}$	101.334	0	0
271	4 4 $\bar{1}$	101.361	1	0
272	4 2 $\bar{5}$	101.410	0	0
273	0 1 8	102.136	0	0
274	4 3 4	102.168	0	0
275	3 4 4	102.222	0	0
276	0 5 $\bar{4}$	102.361	0	0
277	3 4 $\bar{4}$	102.464	0	0
278	4 3 4	102.490	0	0
279	3 0 7	103.058	2	4
280	5 2 3	103.274	1	2
281	0 3 7	103.288	0	0
282	2 5 3	103.408	1	1
283	3 0 $\bar{7}$	103.483	3	2
284	2 5 $\bar{3}$	103.529	0	0
285	5 2 3	103.578	5	4
286	4 0 6	104.160	3	2
287	1 1 8	104.221	1	1
288	5 1 4	104.276	2	1
289	1 1 $\bar{8}$	104.383	2	1

Tabla VIII.3.- (Continuación). Índices de Miller, posición angular ( $2\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
290	0 4 6	104.436	1	1
291	4 4 2	104.474	3	2
292	1 5 4	104.488	1	1
293	5 3 0	104.555	3	2
294	1 5 4	104.570	3	3
295	3 5 0	104.588	2	2
296	4 4 $\bar{2}$	104.636	2	2
297	4 0 $\bar{6}$	104.648	1	1
298	5 1 4	104.683	2	1
299	3 1 7	105.234	0	0
300	1 3 $\bar{7}$	105.393	1	0
301	1 3 $\bar{7}$	105.536	0	0
302	5 3 1	105.592	0	0
303	3 5 $\bar{1}$	105.646	1	1
304	3 1 $\bar{7}$	105.663	0	0
305	5 3 $\bar{1}$	105.695	0	0
306	3 5 $\bar{1}$	105.707	0	1
307	4 1 6	106.347	0	0
308	1 4 6	106.563	0	0
309	1 4 $\bar{6}$	106.686	0	2
310	4 1 6	106.840	0	0
311	2 0 8	108.532	24	26
312	3 3 6	108.636	40	42
313	0 2 8	108.707	23	23
314	5 3 $\bar{2}$	108.841	33	34
315	2 0 8	108.865	23	23
316	3 5 2	108.916	32	33
317	6 0 0	108.941	19	20
318	3 3 6	109.011	31	31
319	0 6 0	109.016	20	20
320	3 5 $\bar{2}$	109.041	39	39
321	5 3 $\bar{2}$	109.049	37	37
322	4 4 3	109.933	0	0
323	0 6 $\bar{1}$	110.131	1	1
324	4 4 $\bar{3}$	110.184	0	0
325	2 1 8	110.773	0	0
326	1 2 8	110.864	0	0
327	5 2 4	110.921	0	0
328	1 2 8	111.032	0	0
329	2 5 4	111.093	0	0
330	2 1 8	111.110	0	0



Tabla VIII.3. - (Continuación). Índices de Miller, posición angular ( $2\theta$ ) e intensidades observadas y calculadas para  $\text{BaNdNiSbO}_6$ .

No.	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
331	6 1 0	111.188	0	0
332	2 5 $\bar{4}$	111.262	0	0
333	1 6 0	111.262	0	0
334	5 2 $\bar{4}$	111.344	0	0
335	3 2 7	111.916	3	2
336	5 0 5	111.958	0	0
337	2 3 7	112.001	0	0
338	4 3 5	112.030	3	3
339	3 4 5	112.098	0	0
340	6 1 1	112.255	1	1
341	0 5 5	112.277	2	1
342	2 3 $\bar{7}$	112.299	0	0
343	3 2 $\bar{7}$	112.363	7	5
344	6 1 $\bar{1}$	112.383	4	3
345	1 6 $\bar{1}$	112.383	1	1
346	1 6 $\bar{1}$	112.404	1	1
347	3 4 $\bar{5}$	112.417	0	0
348	4 3 $\bar{5}$	112.456	7	5
349	5 0 $\bar{5}$	112.490	0	0
350	4 2 6	113.075	2	2
351	2 4 6	113.230	2	3
352	6 0 2	113.320	2	2
353	2 4 $\bar{6}$	113.487	2	3
354	0 6 2	113.527	1	1
355	6 0 $\bar{2}$	113.578	3	3
356	4 2 $\bar{6}$	113.590	3	3
357	5 1 5	114.252	0	0
358	5 3 3	114.441	0	0
359	1 5 5	114.521	1	1
360	3 5 3	114.540	1	1
361	1 5 $\bar{5}$	114.629	1	1
362	3 5 $\bar{3}$	114.735	1	1
363	5 3 $\bar{3}$	114.766	1	1
364	5 1 $\bar{5}$	114.793	0	0
365	6 1 2	115.639	0	0
366	1 6 2	115.825	0	0
367	1 6 $\bar{2}$	115.869	0	0
368	6 1 $\bar{2}$	115.901	0	0

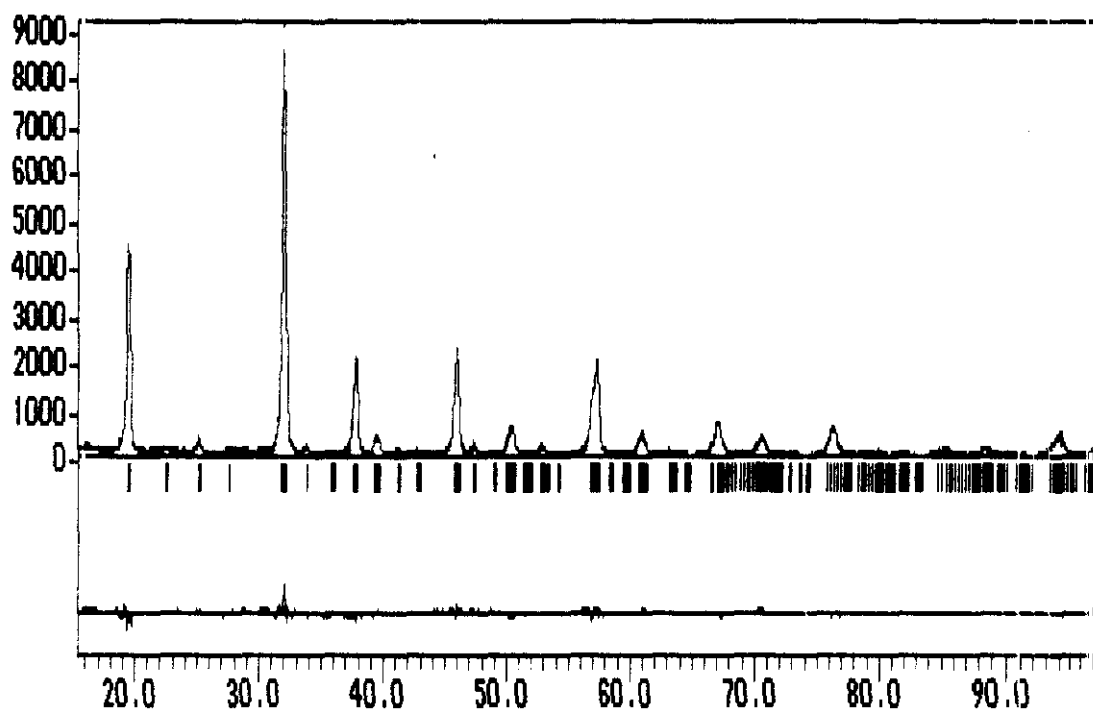


Figura VIII.1.- Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{CaLaLiTeO}_6$

Tabla VIII.4.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{CaLaLiTeO}_6$ .

a(Å)	5.556(3)	Z	2
b(Å)	5.612(3)	$R_p$	13.9
c(Å)	7.868(2)	$R_{wp}$	14.7
$\beta(^{\circ})$	90.03(2)	$R_B$	5.27
G.E.	$P2_1/n$ (No.14)	$\chi^2$	2.6
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119		

Tabla VIII.5.-Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de  $\text{CaLaLiTeO}_6$

átomo	posición	x	y	z
Ca/La	<u>4e</u>	0.509(1)	0.533(2)	0.249(8)
Li	<u>2c</u>	0.5	0.0	0.0
Te	<u>2b</u>	0.0	0.5	0.0
O(1)	<u>4e</u>	0.205(6)	0.213(7)	-0.045(7)
O(2)	<u>4e</u>	0.275(3)	0.705(3)	-0.017(4)
O(3)	<u>4e</u>	0.411(1)	0.976(8)	0.243(6)

Tabla VIII.6.- Distancias de enlace de  $\text{CaPrLiTeO}_6$  en Å

Ca/La-O(1)	2.852(7)	Ca/La-O(2)	2.712(5)	Ca/La-O(3)	2.554(3)
	2.599(2)		2.793(6)		2.280(6)
	2.580(4)		2.314(6)		
		Media:	2.586		
		Shannon:	2.54		
Li-O(1)	2.115(1)	(x2)	Te-O(1)	1.875(9)	(x2)
Li-O(2)	2.231(2)	(x2)	Te-O(2)	1.852(1)	(x2)
Li-O(3)	2.038(1)	(x2)	Te-O(3)	2.086(7)	(x2)
Media:	2.128		Media:	1.94	
Shannon:	2.14		Shannon:	1.96	

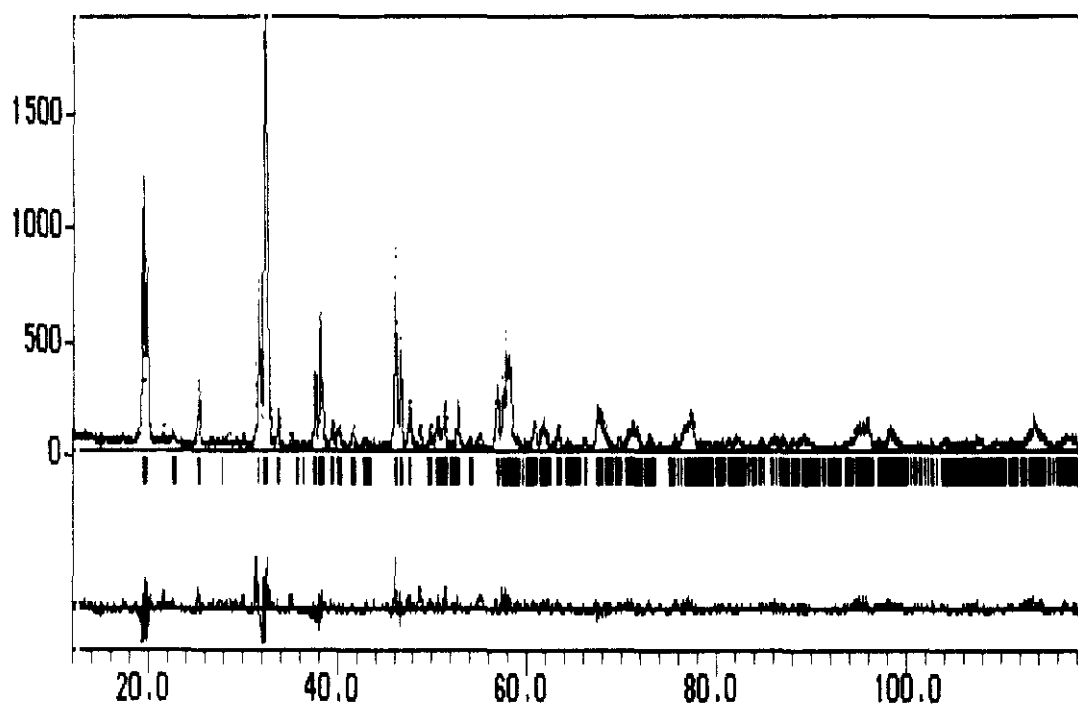


Figura VIII.2- Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{CaNdLiTeO}_6$

Tabla VIII.7.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{CaNdLiTeO}_6$ .

$a(\text{\AA})$	5.490(3)	$Z$	2
$b(\text{\AA})$	5.647(1)	$R_p$	18.0
$c(\text{\AA})$	7.783(8)	$R_{wp}$	18.9
$\beta(^{\circ})$	90.4(1)	$R_B$	6.65
G.E.	$P2_1/n$ (No.14)	$\chi^2$	2.3
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119		

Tabla VIII.7.-Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de  $\text{CaNdLiTeO}_6$

átomo	posición	x	y	z
Ca/Nd	4e	0.512(1)	0.550(4)	0.248(6)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Te	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.203(5)	0.215(5)	-0.044(5)
O(2)	4e	0.283(4)	0.705(2)	-0.033(2)
O(3)	4e	0.403(9)	0.972(3)	0.250(5)

Tabla VIII.8.- Distancias de enlace de  $\text{CaNdLiTeO}_6$  en Å

Ca/Nd-O(1)	2.758(1)	Ca/Nd-O(2)	2.666(9)	Ca/Nd-O(3)	2.455(4)
	2.435(2)		2.640(9)		2.325(7)
	2.597(3)		2.486(5)		
		Media:	2.545		
		Shannon:	2.51		
Li-O(1)	2.059(9)	(x2)	Te-O(1)	1.988(7)	(x2)
Li-O(2)	2.061(1)	(x2)	Te-O(2)	1.958(6)	(x2)
Li-O(3)	2.029(6)	(x2)	Te-O(3)	2.015(1)	(x2)
Media:	2.05		Media:	1.94	
Shannon:	2.14		Shannon:	1.96	

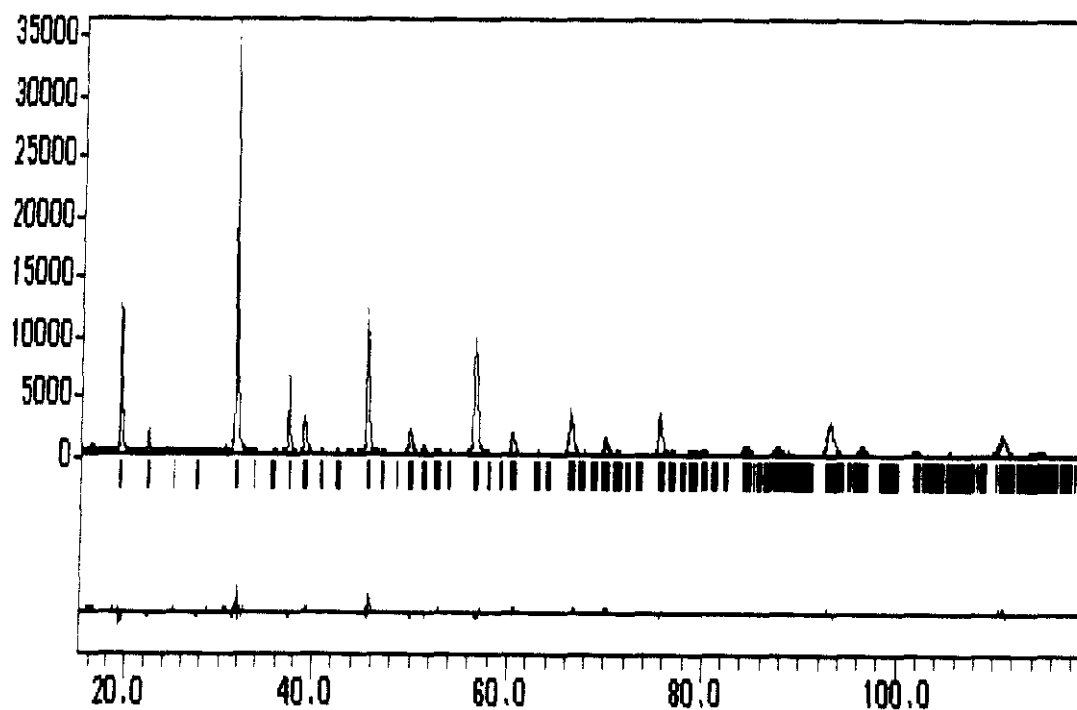


Figura VIII.3.-Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{SrLaLiTeO}_6$

Tabla VIII.9.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{SrLaLiTeO}_6$ .

a(Å)	5.595(3)	Z	2
b(Å)	5.629(3)	$R_p$	14.6
c(Å)	7.931(5)	$R_{wp}$	15.1
$\beta(^{\circ})$	90.05(1)	$R_B$	6.61
G.E.	$P2_1/n$ (No.14)	$\chi^2$	7.01
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119		

Tabla VIII.10.-Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de  $\text{SrLaLiTeO}_6$

átomo	posición	x	y	z
Sr/La	4e	0.503(3)	0.489(6)	0.248(5)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Te	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.309(5)	0.249(6)	-0.045(5)
O(2)	4e	0.258(7)	0.709(5)	-0.001(4)
O(3)	4e	0.447(6)	0.974(6)	0.249(5)

Tabla VIII.11.-Distancias de enlace de  $\text{SrLaLiTeO}_6$  en Å

Sr/La-O(1)	2.943(2)	Sr/La-O(2)	2.702(6)	Sr/La-O(3)	2.774(8)
	2.693(5)		2.946(7)		2.526(1)
	2.383(1)		2.620(2)		
			Media:	2.698	
			Shannon:	2.63	
Li-O(1)	2.267(4)	(x2)	Te-O(1)	1.813(5)	(x2)
Li-O(2)	1.863(3)	(x2)	Te-O(2)	2.124(5)	(x2)
Li-O(3)	2.012(7)	(x2)	Te-O(3)	2.002(2)	(x2)
Media:	2.047		Media:	1.979	
Shannon:	2.14		Shannon:	1.96	

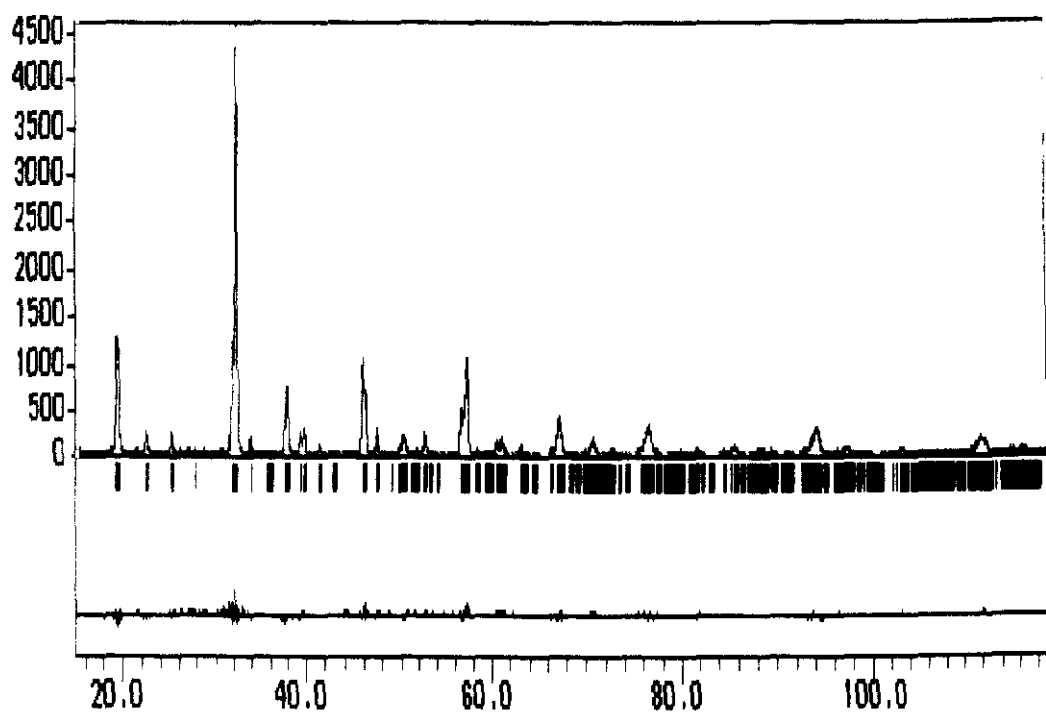


Figura VIII.4.-Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{SrSmLiTeO}_6$

Tabla VIII.12.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{SrSmLiTeO}_6$ .

a(Å)	5.564(3)	Z	2
b(Å)	5.640(3)	$R_p$	16.0
c(Å)	7.871(4)	$R_{wp}$	20.7
$\beta(^{\circ})$	90.15(6)	$R_B$	6.42
G.E.	$P2_1/n$ (No.14)	$\chi^2$	2.28
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119		



Tabla VIII.13. -Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de  $\text{SrSmLiTeO}_6$

átomo	posición	x	y	z
Sr/Sm	4e	0.501(1)	0.459(3)	0.247(5)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Te	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.291(5)	0.283(4)	-0.011(6)
O(2)	4e	0.213(5)	0.803(5)	-0.054(5)
O(3)	4e	0.424(6)	0.989(3)	0.248(3)

Tabla VIII.14. -Distancias de enlace de  $\text{SrSmLiTeO}_6$  en Å

Sr/Sm-O(1)	2.565(8)	Sr/Sm-O(2)	2.853(3)	Sr/Sm-O(3)	2.577(8)
	2.617(7)		2.629(9)		2.432(2)
	2.816(8)		2.347(7)		
			Media:	2.604	
			Shannon:	2.57	
Li-O(1)	2.028(2)	(x2)	Te-O(1)	1.980(1)	(x2)
Li-O(2)	2.122(9)	(x2)	Te-O(2)	1.991(7)	(x2)
Li-O(3)	2.028(1)	(x2)	Te-O(3)	1.998(1)	(x2)
Media:	2.059		Media:	1.99	
Shannon:	2.14		Shannon:	1.96	

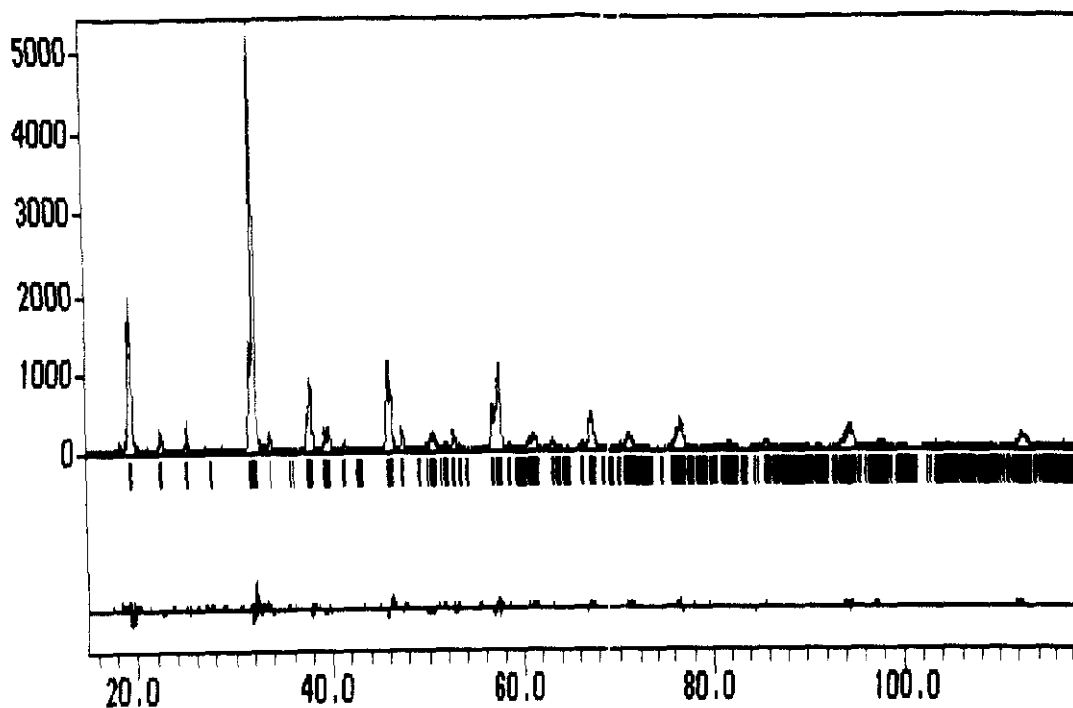


Figura VIII.5.-Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{SrEuLiTeO}_6$

Tabla VIII.15.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{SrEuLiTeO}_6$ .

$a(\text{\AA})$	5.552(3)	$Z$	2
$b(\text{\AA})$	5.643(3)	$R_p$	16.7
$c(\text{\AA})$	7.860(5)	$R_{wp}$	20.4
$\beta(^{\circ})$	90.16(8)	$R_B^2$	6.64
G.E.	$P2_1/n$ (No. 14)	$\chi^2$	2.68
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119		

Tabla VIII.16.-Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de  $\text{SrEuLiTeO}_6$

átomo	posición	x	y	z
Sr/Eu	4e	0.512(7)	0.457(3)	0.241(5)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Te	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.302(4)	0.305(4)	-0.077(4)
O(2)	4e	0.191(4)	0.776(4)	-0.048(3)
O(3)	4e	0.420(5)	0.983(3)	0.248(3)

Tabla VIII.17.-Distancias de enlace de  $\text{SrEuLiTeO}_6$  en Å

Sr/Eu-O(1)	2.469(9)	Sr/Eu-O(2)	2.815(8)	Sr/Eu-O(3)	2.536(5)
	2.532(3)		2.632(9)		2.422(2)
	2.913(9)		2.415(8)		
			Media:	2.592	
			Shannon:	2.56	
Li-O(1)	2.042(4)	(x2)	Te-O(1)	2.007(6)	(x2)
Li-O(2)	2.165(6)	(x2)	Te-O(2)	1.921(2)	(x2)
Li-O(3)	2.003(2)	(x2)	Te-O(3)	2.031(4)	(x2)
Media:	2.07		Media:	1.98	
Shannon:	2.14		Shannon:	1.96	

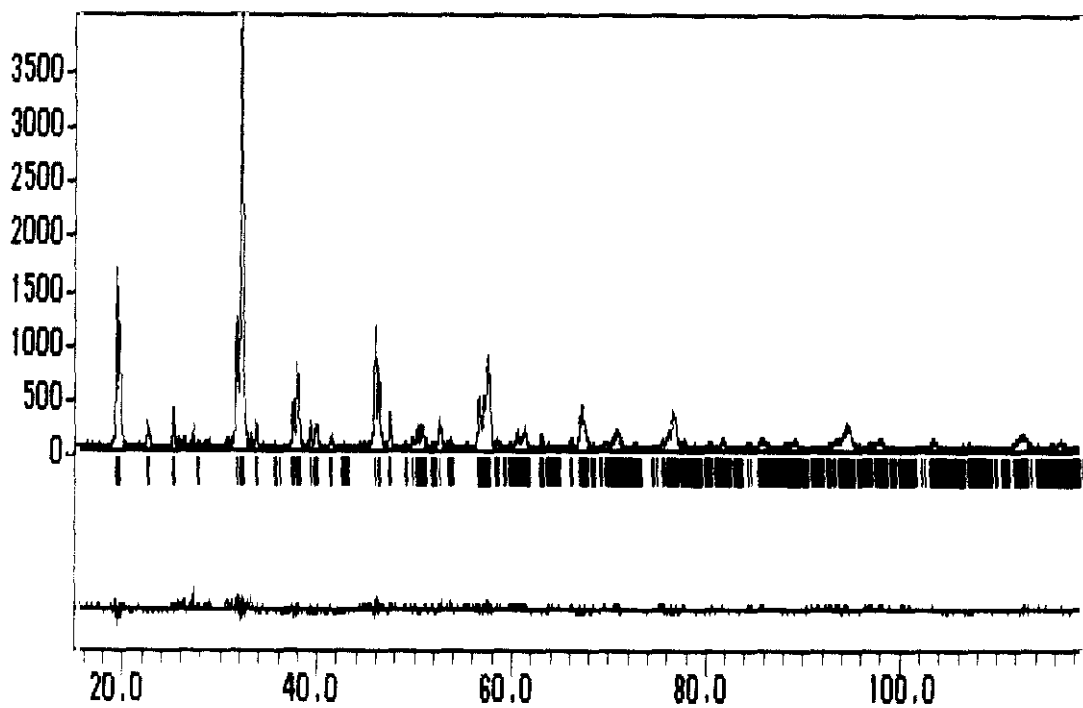


Figura VIII.5.-Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{SrGdLiTeO}_6$

Tabla VIII.18.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{SrGdLiTeO}_6$ .

$a(\text{\AA})$	5.539(3)	$Z$	2
$b(\text{\AA})$	5.660(2)	$R_p$	19.7
$c(\text{\AA})$	7.851(5)	$R_{wp}$	22.5
$\beta(^{\circ})$	90.26(4)	$R_B$	6.99
G.E.	$P2_1/n$ (No.14)	$\chi^2$	2.55
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119		

Tabla VIII.20.-Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de  $\text{SrGdLiTeO}_6$

átomo	posición	x	y	z
Sr/Gd	4e	0.509(1)	0.455(4)	0.247(5)
Li	2c	0.5	0.0	0.0
Te	2b	0.0	0.5	0.0
O(1)	4e	0.284(5)	0.299(5)	-0.021(6)
O(2)	4e	0.210(5)	0.803(5)	-0.054(5)
O(3)	4e	0.421(6)	0.986(4)	0.254(4)

Tabla VIII.21.-Distancias de enlace de  $\text{SrGdLiTeO}_6$  en Å

Sr/Gd-O(1)	2.597(9)	Sr/Gd-O(2)	2.768(5)	Sr/Gd-O(3)	2.546(4)
	2.532(5)		2.665(8)		2.408(1)
	2.770(3)		2.413(1)		
			Media:	2.587	
			Shannon:	2.47	
Li-O(1)	2.077(3)	(x2)	Te-O(1)	1.951(4)	(x2)
Li-O(2)	1.988(6)	(x2)	Te-O(2)	2.093(5)	(x2)
Li-O(3)	2.033(2)	(x2)	Te-O(3)	1.991(1)	(x2)
Media:	2.033		Media:	2.012	
Shannon:	2.14		Shannon:	1.96	

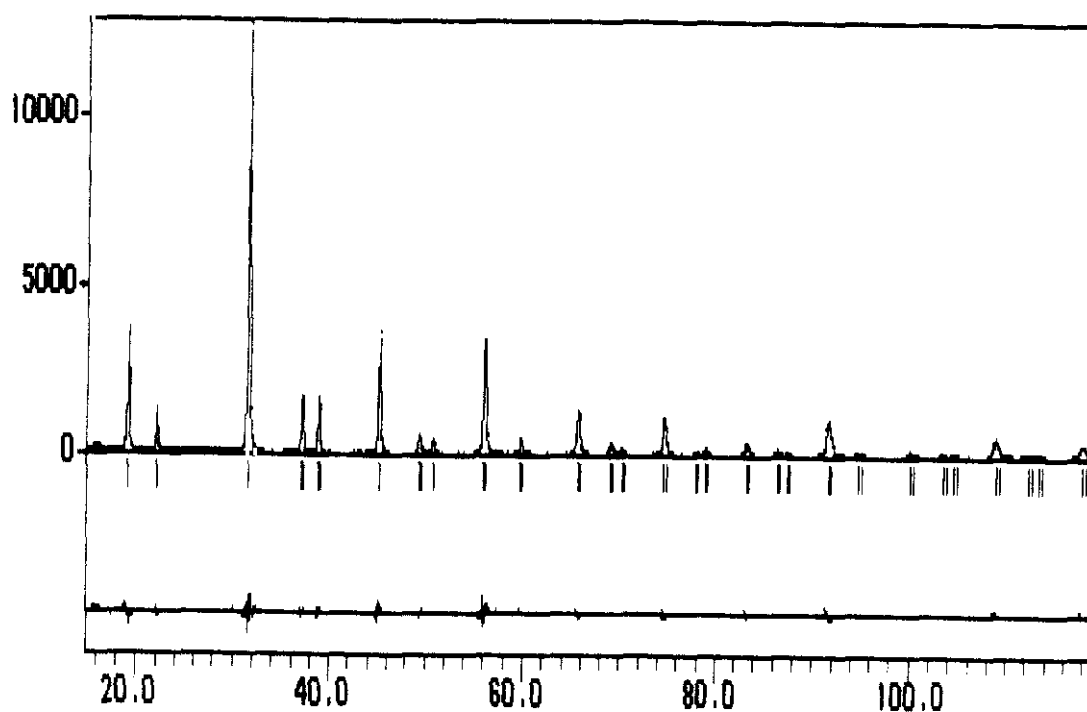


Figura VIII.6.- Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{BaLaLiTeO}_6$

Tabla VIII.22.- Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{BaLaLiTeO}_6$ .

$a(\text{\AA})$	8.035(2)
G.E.	$Fm\bar{3}m$ (No 225)
Z	4
$R_p$	18.0
$R_{wp}$	19.6
$R_B$	3.29
$\chi^2$	3.90
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119

Tabla VIII.23- Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de BaLaLiTeO<sub>6</sub>

átomo	posición	x	y	z
Ba/Pr	8 <u>c</u>	0.25	0.25	0.25
Li	4 <u>a</u>	0.0	0.0	0.0
Te	4 <u>b</u>	0.5	0.5	0.5
O	24 <u>e</u>	0.257(1)	0.0	0.0

Tabla VIII.24. - Distancias de enlace de BaLaLiTeO<sub>6</sub> en Å

Ba/La - O	2.881(2) (x12)	Shannon:	2.88
Li - O	2.065(2) (x6)		2.14
Te - O	1.953(7) (x6)		1.96

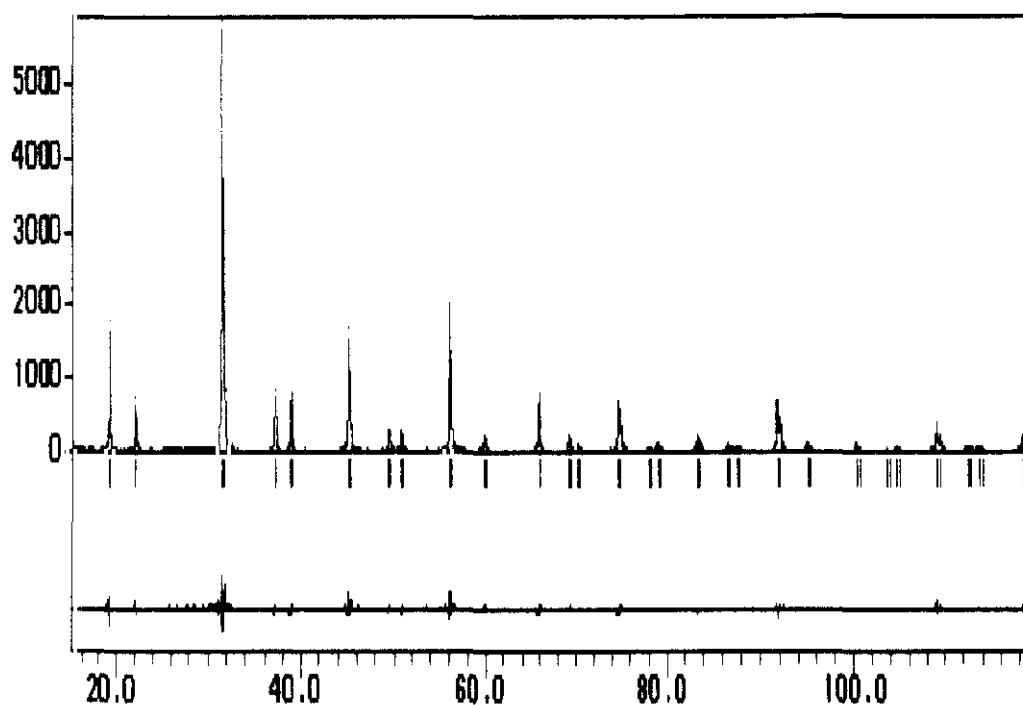


Figura VIII.7. - Perfiles de difracción de rayos X de  $\text{BaNdLiTeO}_6$

Tabla VIII.25. - Parámetros de celdilla, grupo espacial y factores de acuerdo de  $\text{BaNdLiTeO}_6$ .

$a(\text{\AA})$	8.026(2)
G. E.	$Fm\bar{3}m$ (No 225)
Z	4
$R_p$	13.4
$R_{wp}$	18.6
$R_B$	4.91
$\chi^2$	4.36
Límite de ángulos ( $2\theta$ )	15-119



Tabla VIII.26- Posiciones atómicas y coordenadas fraccionarias de BaNdLiTeO<sub>6</sub>

átomo	posición	x	y	z
Ba/Nd	8 <u>c</u>	0.25	0.25	0.25
Li	4 <u>a</u>	0.0	0.0	0.0
Te	4 <u>b</u>	0.5	0.5	0.5
O	24 <u>e</u>	0.256(8)	0.0	0.0

Tabla VIII.27.- Distancias de enlace de BaNdLiTeO<sub>6</sub> en Å

Ba/Nd - O	2.838(2) (x12)	Shannon:	2.84
Li - O	2.045(9) (x6)		2.14
Te - O	1.967(7) (x2)		1.96